

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

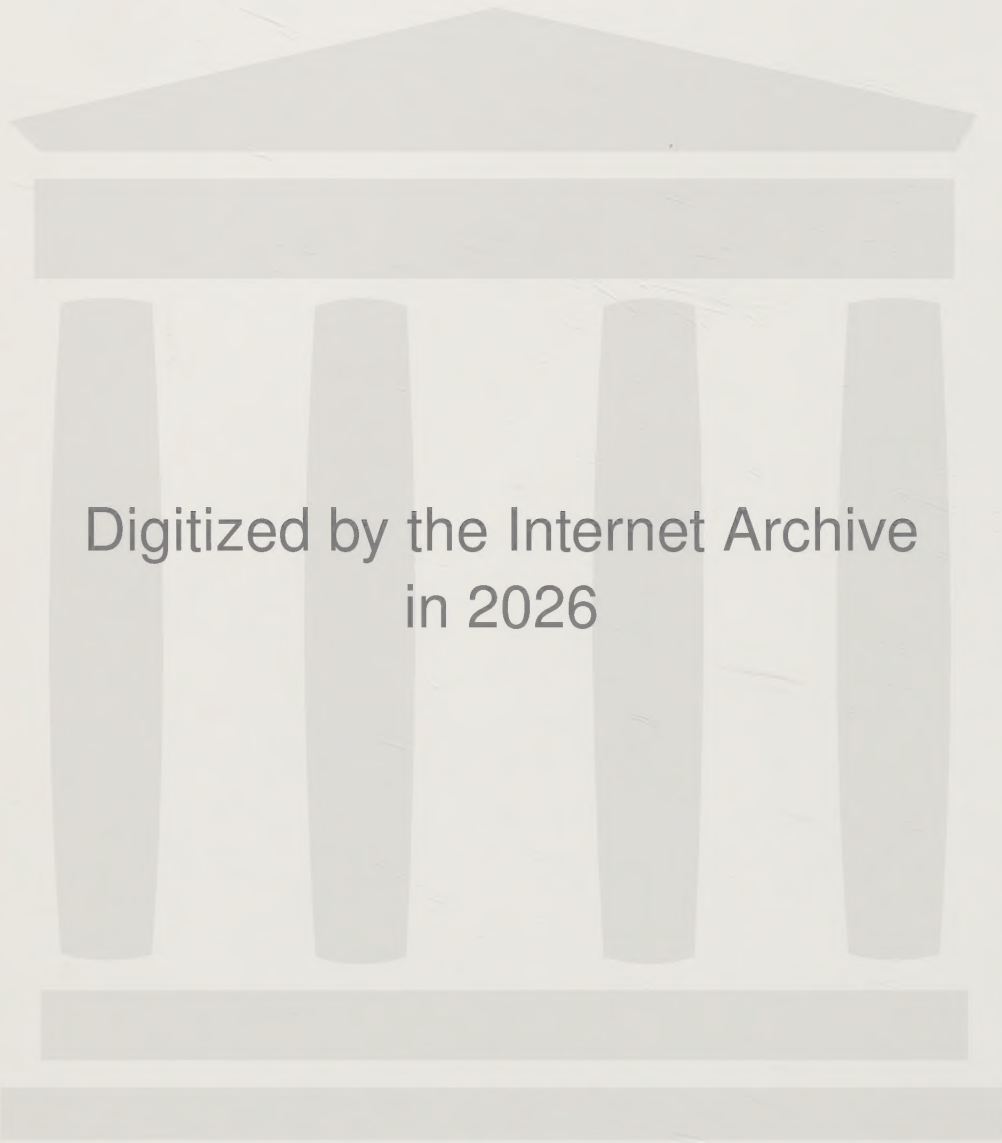
ETUDES SPECTROSCOPIQUES DE LA STRUCTURE DU MONOCRISTAL
D'ACÉTATE DE LITHIUM DIHYDRATÉ.
EFFETS DE TEMPÉRATURE.

par

Michel CADÈNE

JURY :	Mle	A.M. VERGNOUX,	Professeur	Président
	M.	J. LECOMTE,	Membre de l'Institut	} Assesseurs
	M.	R. LAFONT,	Professeur	
	M.	C. DELOUPY,	Professeur	

OCTOBRE 1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551917_0020

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

ETUDES SPECTROSCOPIQUES DE LA STRUCTURE DU MONOCRISTAL
D'ACÉTATE DE LITHIUM DIHYDRATÉ.

EFFETS DE TEMPÉRATURE.

par

Michel CADÈNE

JURY :	Mle	A.M. VERGNOUX,	Professeur	Président
	M.	J. LECOMTE,	Membre de l'Institut	} Assesseurs
	M.	R. LAFONT,	Professeur	
	M.	C. DELOUPY,	Professeur	

OCTOBRE 1969



FACULTE des SCIENCES

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN : P. DUMONTET

Doyen honoraire : P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET

Professeurs titulaires :

M.	M. MOUSSERON	Chimie Organique
M.	J.P. ROIG	Physique
M.	P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallog.
Mle	O. TUZET	Zoologie
M.	G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M.	J. SALVINIEN	Chimie Physique
Mle	A.M. VERGNOUX	Physique
M.	J. AVIAS	Géologie
M.	P. VIELES	Chimie
M.	J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U.P.)
M.	E. KAHANE	Chimie Biologique
M.	J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M.	B. CHARLES	Mathématiques Pures

M.	J. MOTTE	Biologie Végétale
M.	R. JOUTY	Physique
M.	P. DUMONTET	Physique
M.	R. LEGENDRE	Zoologie
M.	I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M.	A. CASADEVALL	Chimie Organique
M.	B. PISTOULET	Physique
M.	Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M.	J. ROBIN	Physique
M.	A. POTTIER	Labo. des Acides Minéraux
M.	R. LAFONT	Physique
M.	R. JACQUIER	Chimie
M.	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
M.	P. CAILLON	Physique
M.	J. ROUZAUD	Chimie
M.	Ch. SAUVAGE	Botanique
M.	H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme	G. VERNET	Biologie Animale
M.	L. CECCHI	Physique
M.	H. ANDRILLAT	Astronomie
M.	M. SAVELLI	Physique
M.	M. MATTAUER	Géologie
M.	L. EUZET	Zoologie (C.S.U.P.)
M.	C. DELOUPY	Physique

M.	L. GRAMBAST	Botanique
M.	A. BONNET	Botanique
M.	G. LAMATY	Chimie

Professeurs sans chaire :

Mme	M.L. POUCQUES	Botanique (C.S.U.P.)
M.	P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
M.	G. TOURNE	Chimie
M.	J. REMY	Géologie
M.	P. DEMANGEON	Géologie
Mme	S. ROBIN	Physique
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U.P.)
M.	E. GROUBERT	Physique
Mme	H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique
M.	F. PROUST	Géologie
Mle	A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U.P.)
M.	A. BASSOMPIERRE	Physique
M.	R. MARTY	Psychophysiologie
M.	M. MAURIN	Chimie
M.	N. ROBY	Mathématiques
Mme	N. PARIS	Physiologie Végétale

Professeurs Associés :

M.	E. AKUTOWICZ	Mathématiques
M.	A. MICALI	Mathématiques

M.	C. VAGO	Biologie Animale
M.	K. KOHLER	Biochimie
M.	C. QUATE	Physique

Maitres de Conférences :

M.	R. GAUFRES	Chimie
M.	J.J. SOULIER	Chimie (C.S.U.P.)
M.	J. PARIS	Zoologie
M.	P. MOLINO	Mathématiques
M.	G. BOUGNOT	Physique
M.	Y. GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U.P.)
M.	G. BOMBRE	Physique (C.S.U.P.)
M.	C. PUISSEUR	Biologie Animale (C.S.U.P.)
M.	P. VIALLET	Chimie (C.S.U.P.)
M.	J.M. MORETTI	Chimie
M.	L. THALER	Géologie
M.	J. LEGRAND	Physiologie Animale
M.	M. ROUZEYRE	Physique
M.	P. SABATIER	Mathématiques
M.	Ch. CASTAING	Mathématiques
M.	J.D. BAYLE	Physiologie Animale
Mme	M. HAKIM	Mathématiques
M.	R. HAKIM	Mathématiques
M.	M. BAUSSET	Mathématiques (C.S.U.P.)
M.	G. LOUPIAS	Mathématiques

M. G. MASCHERPA Chimie

Maitres de Conférences Associés

M. Y. CORMARY Géologie

M. D. DULL Chimie

Chargés d'Enseignement

M. M. LEFRANC Mathématiques

M^{le} Ch. BARBANCE Mathématiques

Ce travail a été effectué sous la direction de Mademoiselle le Professeur A.M. VERGNOUX, à qui j'exprime ma profonde et respectueuse reconnaissance pour l'accueil qu'elle m'a réservé dans son laboratoire, pour la confiance, les conseils et l'aide constante, qu'elle n'a cessé de me prodiguer au cours de ces recherches.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur J. LECOMTE, qui m'a fait l'honneur de bien vouloir accepter de faire partie du jury de cette thèse, pour cette bienveillante marque d'intérêt.

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs R. LAFONT et C. DELOUPY, qui m'ont permis d'effectuer des mesures importantes dans leur laboratoire, et qui ont bien voulu participer à ce jury.

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire de Physique Moléculaire et Cristalline pour leur collaboration efficace et sympathique.

I N T R O D U C T I O N

Dans le cadre des recherches du laboratoire, tant du point de vue des études de structures que de l'étude générale de l'anharmonicité dans les cristaux, j'ai contribué à l'élaboration et la construction d'un spectromètre Infrarouge ($1-33\ \mu$), dont les caractéristiques, les dispositifs annexes et les performances sont décrites dans la première partie de ce travail.

Ce spectromètre m'a permis, dans la deuxième partie, d'engager des études de structures de sels d'acides carboxyliques, en particulier de monocristaux d'acétate de lithium dihydraté. Pour ce dernier sel, des contradictions sont apparues avec les données de diffraction de Rayons X, existantes alors.

Ainsi, mon travail est-il consacré à l'étude plus approfondie de ce corps, par les différentes techniques de spectrométrie I.R. et Raman. Après des mesures de transmission de poudres du composé anhydre, hydraté ou deutérié, j'ai effectué, en lumière polarisée, les études inédites du monocristal, d'abord par spectrométrie I.R. de 1 à 500 microns à la température de 295 °K, de 1 à 33 microns à la température de 6°K, ensuite par diffusion RAMAN . Simultanément, l'étude de la piézoélectricité et la détermination des constantes élastiques et thermoélastiques ont été effectuées, sur notre demande.

Dans la troisième partie, l'analyse vibrationnelle, par la théorie des groupes, de la structure déterminée en 1958 par AMIRTHALINGAM et Coll. conduit à la rejeter, et, permet l'élaboration de nouvelles hypothèses de positionnement des ions acétates.

Ces dernières sont alors comparées à des mesures récentes par diffraction des Rayons X, suscitées par nous, en vue d'une attribution complète des modes normaux observés en infrarouge et Raman.

Les premiers résultats obtenus en réflexion I.R. , à une température de 6°K, m'amèneront à déterminer, par des mesures à température variable, l'influence de ce facteur sur la dispersion du cristal entre 3 et 33 microns. Dans la quatrième partie de mon travail, j'apporte ainsi une contribution à l'étude, en fonction de la température, de la variation des différents paramètres d'oscillateurs, introduits dans les équations de dispersion.

C H A P I T R E I

CONSTRUCTION D'UN SPECTROMETRE INFRAROUGE

(1 à 33 microns)

La spectrométrie infrarouge est un moyen d'étude particulièrement utilisé depuis de nombreuses années, surtout dans le domaine des gaz, des solutions et des corps solides à l'état de poudres. Les spectromètres commercialisés sont pour la plupart monoblocs et permettent des analyses extrêmement rapides. Cependant, dans le domaine de l'état solide et plus particulièrement des études de structure et de dynamique de réseau cristallin, il s'avère indispensable d'effectuer des mesures de type différent, telles que transmission, réflexion, à des températures souvent proches du zéro absolu et en lumière polarisée. La modification d'un spectromètre existant n'est possible qu'au prix d'une diminution très importante des performances de l'appareil.

Plusieurs appareils ont été déjà construits (1) ou modifiés (7) au laboratoire sur le principe de blocs adaptables permettant d'effectuer tous les types de mesures désirés par simple changement de la platine de mesure ou d'un de ses organes. Ce principe de construction de spectromètres à blocs interchangeables a été repris par l'industrie et est commercialisé depuis plusieurs années. Cependant, au début de ce travail, il s'est avéré nécessaire, pour nos études de monocristaux, de construire un nouvel appareil, permettant d'étendre nos possibilités de mesures au laboratoire, grâce à un plus grand domaine de longueur d'onde utilisable, à un meilleur facteur luminosité-résolution et à une plus grande rapidité d'utilisation. L'adaptation d'un polycryostat nous a permis ensuite d'effectuer, pour la première fois, au laboratoire, des mesures à température variable, de 295° K

à 3° K.

Les conditions imposées pour la réalisation de l'appareil sont très proches de celles déjà exposées par DELOUPY (1). Elles peuvent se résumer en :

— Un domaine spectral étendu de 1 à 35 microns, ce domaine pouvant être exploré de façon rapide pour déterminer les zones de mesures intéressantes, ou de façon lente pour analyser ces zones à pouvoir de résolution élevé, (choix important de vitesses de défilement du spectre).

— Une grande souplesse d'utilisation :

- a) par une interchangeabilité rapide des sources, des éléments dispersifs, des récepteurs,
- b) par une adaptation simple de dispositifs annexes de mesures, synchronisés avec le bloc spectromètre, l'échantillon pouvant être placé dans un four, un cryostat, ou subir des effets de pression, de champ magnétique ou de rayonnement laser.
- c) par la possibilité d'effectuer tous les réglages du spectromètre et toutes les mesures sous atmosphère contrôlée, afin d'éliminer au moins en partie les bandes de la vapeur d'eau et du gaz carbonique atmosphérique.

— Un pouvoir de résolution élevé, tout en gardant une luminosité acceptable pour des mesures précises : disposition optique pré-

sentant des aberrations minimum, commande manuelle, et automatique, des variations de largeur de fente.

— Des mesures précises de facteur de transmission, facteur de réflexion,..., en lumière polarisée, convergence variable, ce qui impliquait de prévoir des dispositifs photométriques permettant de comparer, simultanément (double faisceau dans l'espace) ou dans un intervalle de temps très court (double faisceau dans le temps), le faisceau de référence et le faisceau échantillon, pour une même longueur d'onde.

— Un entraînement linéaire en longueur d'onde.

L'élaboration et la construction de cet appareil ont été effectuées en collaboration étroite avec C. BENOIT, qui s'est particulièrement occupé de la conception des mécanismes.

Nous nous étendrons plus longuement sur la partie optique, tout en rappelant les principes des divers mécanismes, et nous ferons une étude critique des résultats obtenus sur cet appareil.

A - DISPOSITION OPTIQUE

Le dispositif optique a été choisi dans le souci constant de ne présenter que le minimum d'aberrations.

L'ensemble construit comprend trois blocs interchangeable, mais rigidement liés.

1°) Le bloc monochromateur comprenant :

- une partie double faisceau
- une partie spectromètre à réseau
- une partie séparateur d'ordre.

2°) Le bloc récepteur comprenant :

- un dispositif à convergence variable
- un disque tournant permettant de réaliser un double faisceau dans le temps
- un récepteur avec un système optique de concentration.

3°) Une platine de mesures comprenant :

- différents montages optiques permettant les mesures par réflexion, simple ou double transmission, à température variable, ou dans d'autres conditions physiques imposées au cristal.

La figure I - 1 donne le schéma d'ensemble de ces trois blocs.

1 - BLOC MONOCHROMATEUR - (Fig. I - 2)

Il est constitué de miroirs fournis par l'industrie et dorés suivant un traitement Métavex Au, donnant un pouvoir réflecteur de 98 %/o dès 1μ et une bonne conservation, de trois réseaux interchangeables type " échelle ", et de divers prismes de grande dimension, inter-

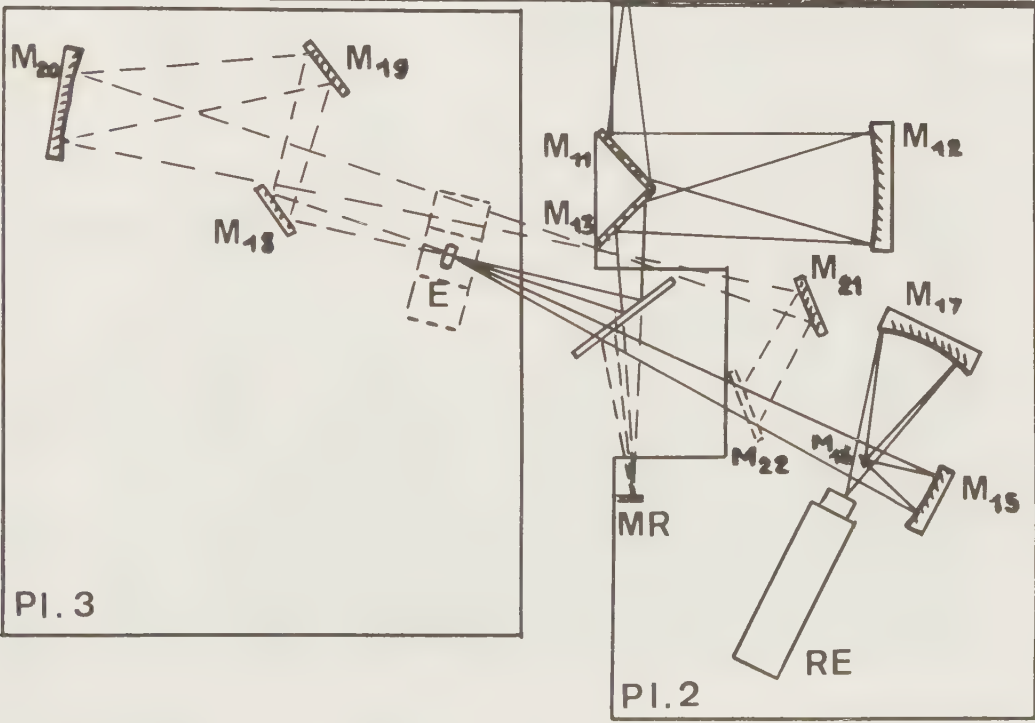
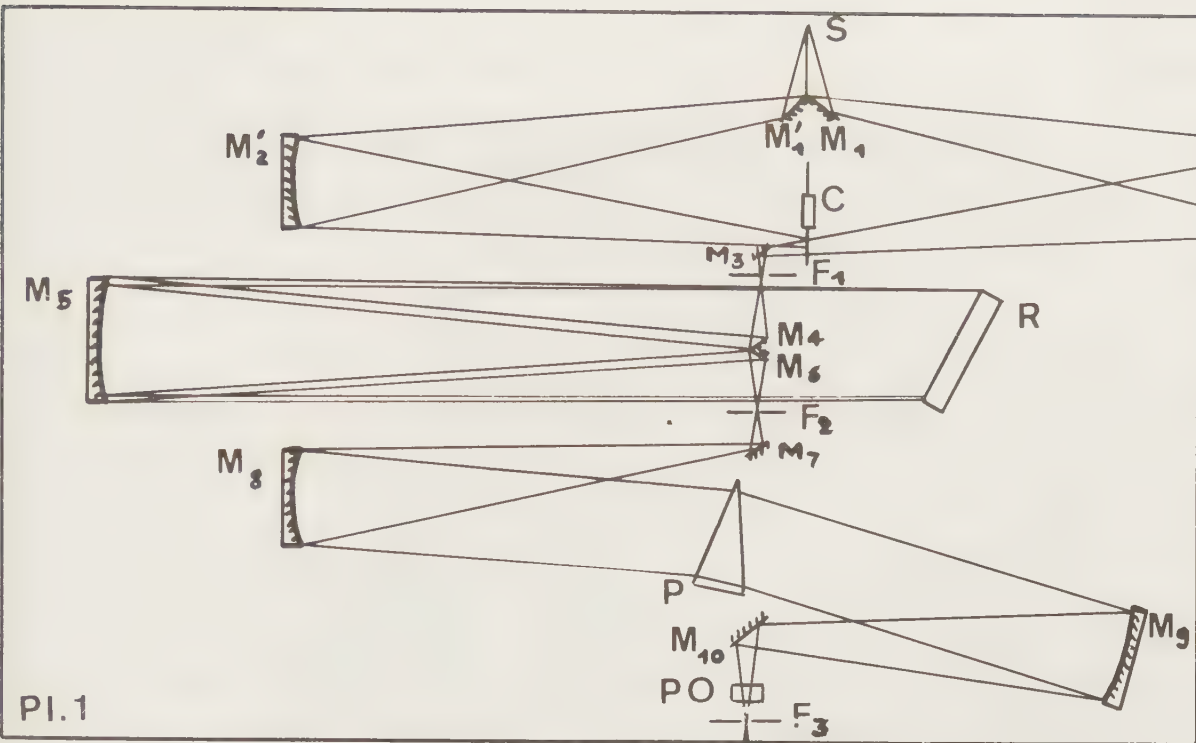


Fig. 1 - 1. Disposition Optique du Spectromètre
(Echelle : 0,12)

changeables suivant le domaine exploré. Les pièces mécaniques, telles que enveloppe des sources, supports de miroirs, supports de prismes, fentes, ont été réalisées par l'atelier de la faculté ou des ateliers extérieurs sur les plans proposés par nous.

Dans un spectromètre, c'est l'élément dispersif, qui conditionne seul les dimensions du faisceau, c'est-à-dire le diamètre des miroirs. C'est donc à partir des éléments dispersifs, que nous avons déterminé les principales caractéristiques des faisceaux. Les distances focales ont été choisies assez grandes, seulement dans le but de diminuer les aberrations en entraînant des ouvertures modérées, tout en restant dans certaines limites imposées par des critères d'encombrement et de rigidité.

Pour couvrir l'intervalle spectral désiré, nous avons choisi trois réseaux échellette "BAUSCH et LOMB", dont les caractéristiques sont :

	RESEAU I	RESEAU II	RESEAU III
Nombre de traits/mm.	292	75	40
Longueur d'onde au miroitement en μ	3,0	12,0	22,5
Angle de miroitement	26°1'	26°45'	26°45'

Tous les trois ont une surface utilisable de 102 x 128 mm. Les prismes utilisés pour la séparation des ordres sont en NaCl, KBr,

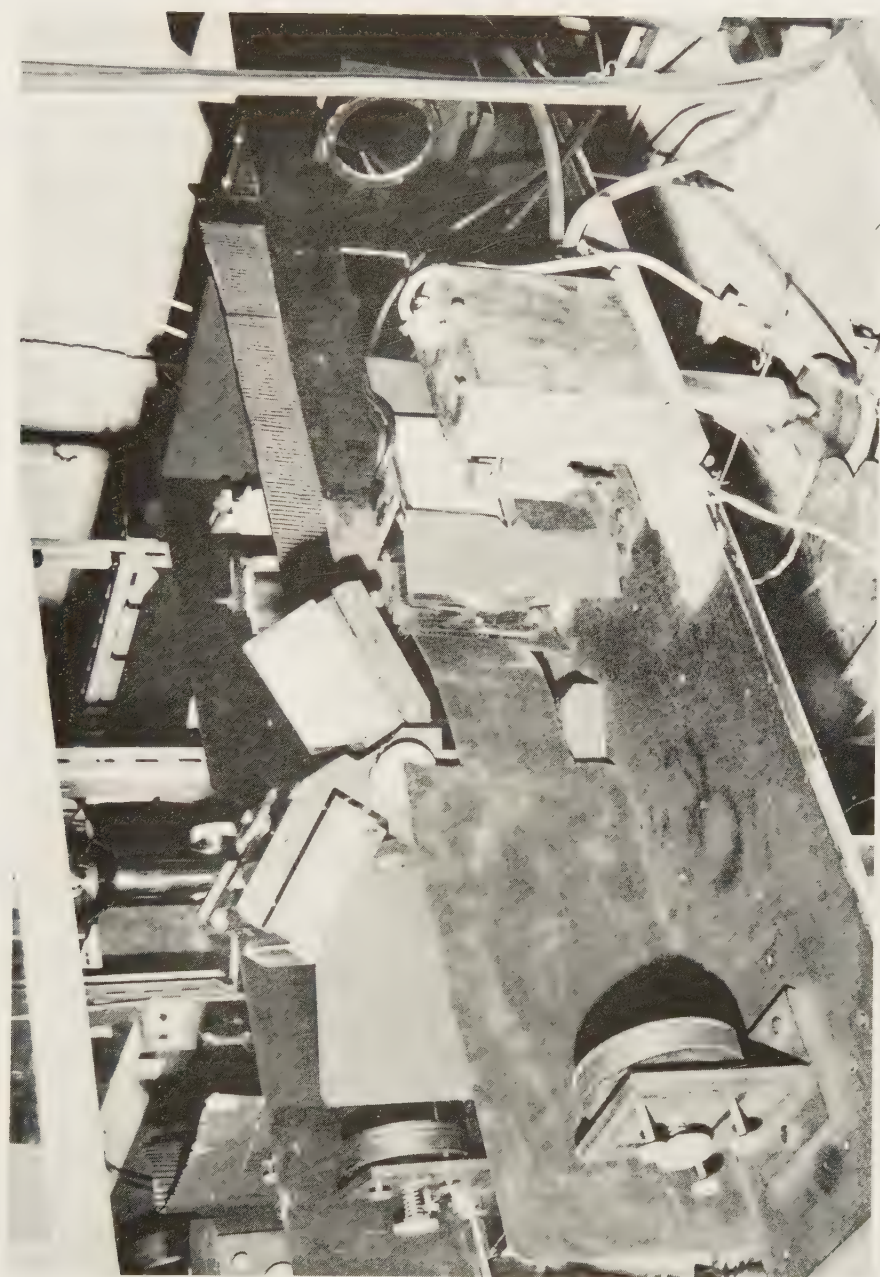


Fig. 1 - 2. Bloc Spectromètre

d'angle au sommet 30° , et CsBr d'angle au sommet 25° .

1 - 1- Bloc source

Les sources constituant ce bloc ont été choisies en fonction d'une part de leur brillance et de la répartition du flux émis en fonction de λ , mais d'autre part de la dimension importante de la surface émissive, afin d'obtenir un éclaircissement uniforme sur la fente d'entrée, même lorsque celle-ci a une largeur importante.

Il comprend une lampe PHILIPS a filament plan et un globalar (bâtonnet de carborundum de 4 mm de diamètre), placés côte à côte dans une même enceinte en laiton, refroidie par courant d'eau. Le refroidissement est rendu indispensable par le fait que les sources sont placées à l'intérieur de la boîte à gants contenant l'ensemble du bloc spectromètre.

Le changement de source s'effectue par une simple translation de l'ensemble parallèlement au bord de la platine. Un réglage fin est prévu, pour faire varier la distance source-miroir condenseur.

La translation de l'ensemble permet, en particulier, d'utiliser d'autres sources, telles que filament de NERNST ou sources à émission sélective.

1 - 2 - Système double faisceau.

Ce système permet de diviser le faisceau source, et, de concentrer les 2 faisceaux obtenus sur la fente d'entrée du spectromètre.

tre, après modulation. Le système de modulation "en tête", couramment adopté à l'heure actuelle, évite les perturbations provenant de l'émission des pales du modulateur.

Le faisceau émis par la source est divisé en deux faisceaux identiques par les miroirs plans M_1 et M'_1 . Deux miroirs sphériques M_2 et M'_2 (diamètre $\phi = 100$ mm, distance focale $F = 300$ mm), placés symétriquement par rapport à l'axe source-modulateur, forment une image de la source égale à l'objet sur la fente d'entrée F_1 , par l'intermédiaire pour le faisceau I d'une réflexion sur le miroir plan M_3 et pour le faisceau II d'une réflexion sur les pales du modulateur et sur le miroir plan M_3 . La brillance de la source se retrouve intégralement sur la fente d'entrée.

L'angle d'incidence du rayon moyen sur le miroir M_2 est de l'ordre de 8° . Le réglage des miroirs M_1 , M_2 , M_3 est effectué une fois pour toutes et conditionne l'emplacement de la source.

Remarque :

Le système fonctionne actuellement en simple faisceau (faisceau I). Il pourra fonctionner comme prévu en double faisceau, en lui adaptant le diaphragme d'équilibrage et l'électronique voulue.

1 - 3 - Système monochromateur à réseau.

Plusieurs solutions se présentaient à nous pour la meilleure utilisation des réseaux "échelettes" par réflexion :

— Montage CZERNY-TURNER ou EBERT-FASTIE, présentant des aberrations faibles, surtout au point de vue de la coma et une dispersion importante du fait de la longueur du montage,

— Montage FINKELSTEIN, le réseau travaille toujours au miroitement, c'est-à-dire qu'on n'utilise que le faisceau diffracté dans la direction de réflexion régulière sur le plan de l'échelon.

— Montage LITTROW, montage autocollimateur utilisant le même miroir pour le faisceau incident et diffracté. Le réseau travaille de part et d'autre du miroitement.

Justification du choix.

Le montage CZERNY-TURNER (2)(3), modifié par FASTIE, présente un astigmatisme important exigeant l'emploi de fentes courbes.

Le montage FINKELSTEIN (4) permet l'utilisation de chaque ordre du réseau sur un grand intervalle de longueur d'onde sans variation importante du flux. Mais il semble moins lumineux que le montage LITTROW (5)(6), surtout si on limite, pour ce dernier, le domaine utilisable dans chaque ordre du réseau. Le mécanisme d'entraînement du réseau dans le montage LITTROW est beaucoup plus simple à réaliser.

Le montage adopté a donc été celui de LITTROW, (Fig. I - 1), avec un dispositif d'entraînement linéaire en longueur d'onde.

Le faisceau issu de la fente d'entrée F_1 tombe sur le petit miroir central M_4 , puis sur le miroir collimateur M_5 ($F = 750 \text{ mm}$)

qui envoie un faisceau parallèle sur le réseau. Le faisceau parallèle, diffracté par le réseau dans la même direction que le faisceau incident, retombe très légèrement décalé sur le miroir M_5 qui le fait converger, après réflexion sur le petit miroir plan central M_6 , sur la fente de sortie F_2 symétrique de F_1 .

L'ouverture moyenne du spectromètre est $F/7$.

Les deux petits miroirs plans centraux M_4 , M_6 (dimensions 20x20 mm , biseautés à 45°) permettent une disposition très symétrique avec des faisceaux parallèles à l'axe du miroir M_5 . Certains constructeurs placent ces miroirs en dehors du faisceau miroir collimateur-réseau en inclinant le système. La construction du support réseaux et de son bloc d'entraînement est certainement beaucoup plus complexe. Le système ne travaille plus suivant l'axe du miroir M_5 .

Notre disposition est beaucoup plus simple à régler de façon précise. Elle n'implique que d'accepter une perte de flux de l'ordre de 6 %, du fait de l'ombre des petits miroirs et de leurs supports. Cette fraction du flux incident, ne tombant pas sur le réseau, car réfléchi sur les miroirs M_4 et M_6 , forme une image de la fente d'entrée au foyer du miroir sphérique M_8 , juste derrière le prisme.

Cette image parasite est éliminée très facilement par un cache. Ceci n'entraîne évidemment pratiquement pas de perte de flux supplémentaire.

1 - 4 - Système séparateur d'ordre.

Il est nécessaire d'adjoindre au bloc spectromètre à réseau un second monochromateur, à prisme de petit angle, sélectionnant l'ordre voulu. Le montage adopté est encore un montage symétrique (voir Fig. I -1), disposé en "Z" de façon à compenser les aberrations (coma), dues à l'inclinaison des miroirs. Le faisceau issu de F_2 se réfléchit sur le miroir plan M_7 , puis sur le miroir sphérique concave M_8 ($\phi = 110$ mm, focale 500 mm) qui le transforme en un faisceau parallèle traversant le prisme. Le faisceau dévié est repris par un miroir sphérique M_9 , de mêmes caractéristiques que M_8 , qui le focalise, après réflexion sur le miroir plan M_{10} , sur la fente F_3 . Le miroir M_9 est entraîné en rotation, en liaison avec le mouvement du réseau du bloc monochromateur. L'inclinaison du rayon moyen sur la normale au miroir M_8 ou M_9 est de l'ordre de 6° .

Entre le miroir M_{10} et la fente F_3 , un polariseur à lames minces de sélénium, fabriqué au laboratoire suivant la technique mise au point par DUVERNEY (7), peut venir s'intercaler sur le faisceau. Ce polariseur est monté sur une couronne verticale tournante commandée à distance, permettant d'obtenir à la sortie de F_3 une radiation polarisée suivant une direction bien déterminée. Cette position du polariseur à la sortie du bloc spectromètre, juste avant l'échantillon, permet d'éviter les différents effets de polarisation dus aux éléments dispersifs et aux miroirs, effets qui peuvent être très importants et variables avec la longueur d'onde.

2 - BLOC RECEPTEUR. (Fig. I - 3)

2 - 1 - Changement de convergence.

Le faisceau issu de la fente de sortie F_3 tombe sur un système constitué de deux miroirs plans M_{11} et M_{13} et d'un miroir sphérique M_{12} permettant de faire varier sa convergence par le déplacement en translation sur deux rainures guidées de l'ensemble, ou par translation guidée du miroir M_{12} par rapport aux deux miroirs plans.

Ce dispositif permet, de diminuer la convergence du faisceau jusqu'à le rendre parallèle, ou de l'augmenter dans le cas de mesures sur des cristaux de faibles dimensions.

2 - 2 - Disque tournant. (Fig. I - 3)

Suivant le système à convergence variable, un disque tournant comportant deux miroirs plans, dont un réglable, et deux ouvertures, permet de diriger le faisceau vers la platine de mesures, donc vers l'échantillon ou, après rotation de 180° , vers un miroir de référence. Les deux positions, échantillon et miroir de référence, sont symétriques par rapport au disque tournant et situées au point de convergence du faisceau. Le miroir de référence est réglable en translation (cas d'un changement de convergence du faisceau).

Le faisceau peut ainsi suivre deux trajets symétriques, soit réflexion sur le miroir M_{14} , sur le cristal, et passage à travers une ouverture du disque en direction du miroir M_{15} du système condenseur du récepteur, soit passage à travers une ouverture du disque,

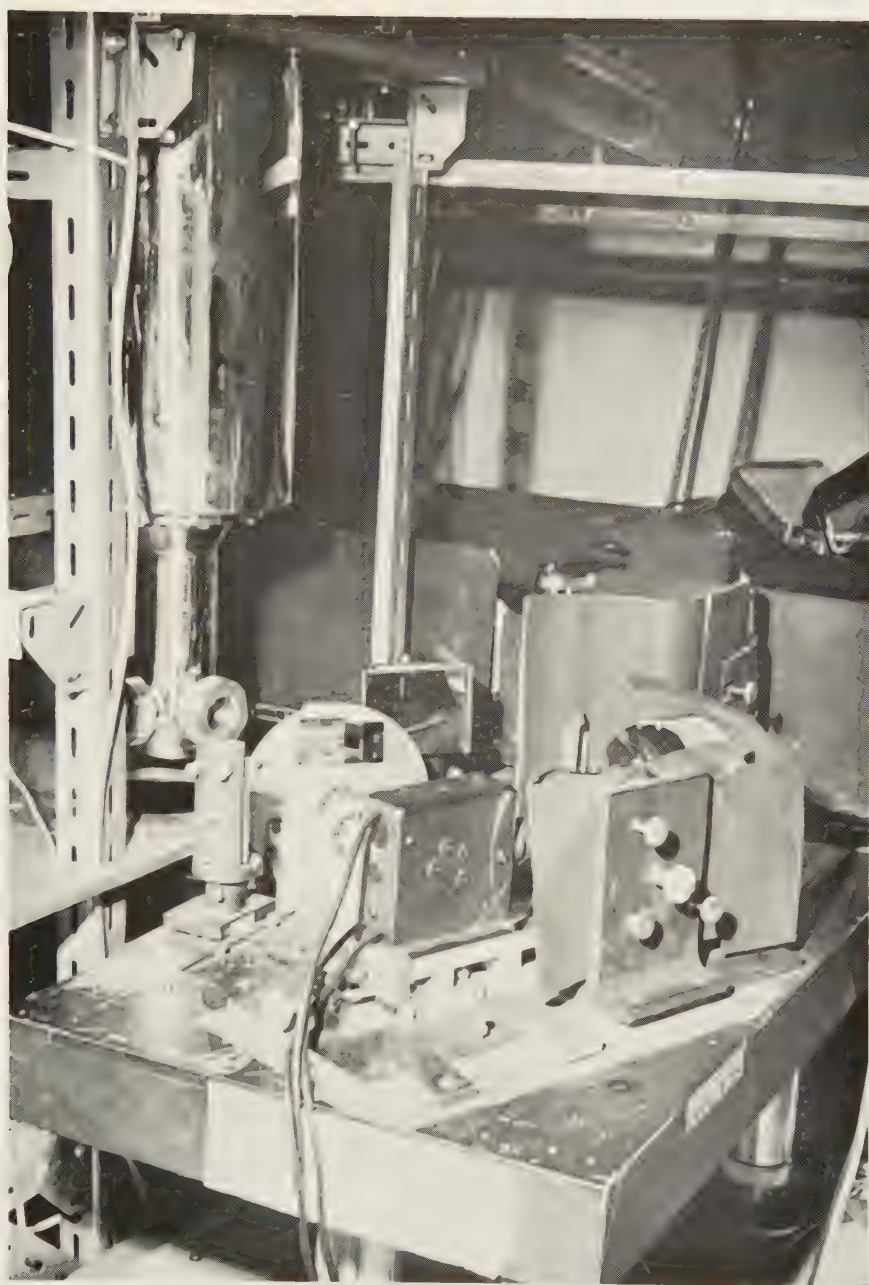


Fig. 1 - 3. Bloc Récepteur et Cryostat

réflexion sur le miroir de référence, sur le miroir M_{14} , en direction du même miroir M_{15} . La synchronisation du mouvement de ce disque avec un défilement discontinu des longueurs d'onde permet la comparaison immédiate des 2 faisceaux pour chaque λ .

2 - 3 - Système récepteur.

Plusieurs systèmes récepteurs sont prévus, tels que Pile PERKIN ELMER, récepteur pneumatique de type GOLAY, récepteur ONERA. Ils comportent chacun leur système de concentration qui reprend le faisceau parallèle ou divergent provenant de l'échantillon et le réduit dans un rapport tel, que tout le flux soit contenu à l'intérieur de la cible. Pour un récepteur type GOLAY, UNICAM ou ONERA par exemple, le système de concentration comporte un miroir sphérique concave M_{15} de courte focale concentrant le faisceau sur un miroir plan à 45° de très faibles dimensions M_{16} (réduction 8). Le faisceau est repris par un miroir M_{17} , de grande ouverture, qui le fait converger sur la cible réceptrice avec un léger grandissement et sous un angle d'ouverture inférieur à 60° . Le réglage optimum s'effectue par orientation du miroir M_{17} et par un réglage fin de translation de la tête réceptrice.

Chaque récepteur est suivi de son ensemble préamplificateur, amplificateur à détection synchrone. La tension redressée est envoyée sur un enregistreur type GRAPHISPOT à faible ou haute impédance d'entrée suivant les caractéristiques propres à ces récepteurs.

3 - PLATINE DE MESURES.

Quoique des emplacements aient été prévus sur la partie double faisceau du bloc spectromètre, il est physiquement beaucoup plus rationnel de n'éclairer l'échantillon étudié que par un faisceau de lumière monochromatique, polarisée ou non, c'est à dire de le placer derrière la fente de sortie F_3 du séparateur d'ordre. Il nous est apparu alors plus commode de dévier le faisceau, grâce au disque tournant, et de le faire converger en un point E extérieur aux deux platines spectromètre et bloc récepteur (voir Fig. I - 1).

En ce point nous pouvons disposer d'un secteur porte-cristaux, ou d'une platine rigidement liée au spectromètre et permettant divers montages optiques supplémentaires autour de l'échantillon.

3 - 1 - Mesures de pouvoir réflecteur.

Un porte-échantillon permet un réglage simple et très précis, dans toutes les directions, du cristal placé en E . Ce dispositif en liaison avec le disque tournant et le miroir de référence permet les déterminations précises de pouvoir réflecteur en incidence très proche de la normale (5°).

3 - 2 - Mesures en simple transmission à température variable.

Au dessus de la platine est suspendu un cryostat TBT, réglable en toutes directions, dont la queue porte-échantillon permet, en plus des mesures en reflexion, des mesures en simple transmission à toute température entre 295°K et 3°K . Dans ce dernier cas, les miroirs plans M_{18} et M_{19} , le miroir sphérique concave M_{20} ($\phi = 110$ mm, focale 250 mm), renvoient le faisceau vers la platine du bloc récepteur.

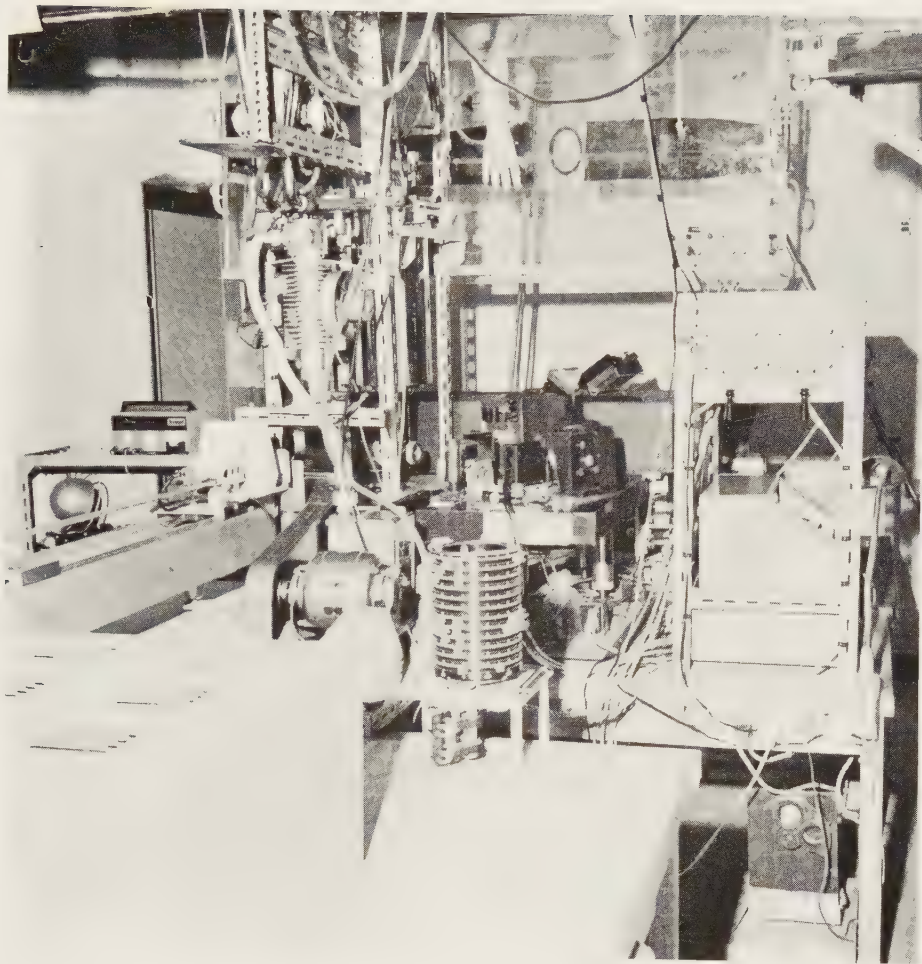


Fig. 1 - 4. Vue d'ensemble

Après formation d'une image intermédiaire, sans changement de convergence, près de M_{13} , le faisceau se réfléchit sur les miroirs plans M_{21} et M_{22} , avant de tomber sur le système condenseur du récepteur, précédemment décrit.

3 - 3 - Mesures avec source auxiliaire en vue d'expériences d'optique non linéaire. (Fig. I - 4)

Des éléments optiques interchangeable permettent d'envoyer sur l'échantillon le faisceau provenant d'une source annexe. Actuellement des expériences sont en cours avec un laser multigaz associé à un bâti de pompage et de remplissage ; laser et bâti ont été conçus par nous-mêmes.

B - MECANISMES -

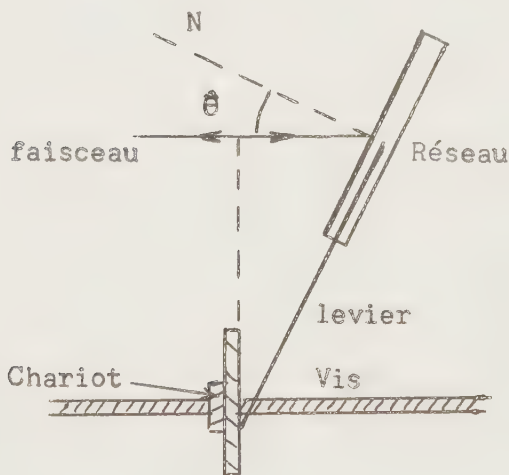
Les mécanismes spécifiques au bloc spectromètre (entraînement du réseau et du miroir du séparateur d'ordre) ainsi qu'un certain nombre de mécanismes de commande des divers types de mesures, ont déjà été décrits par BENOIT (8).

Après avoir rappelé brièvement leurs principales caractéristiques, nous parlerons plus longuement de certains mécanismes directement liés au montage optique, qui sont venus améliorer ou compléter les possibilités de mesures de notre appareil.

1 - MECANISMES DU BLOC SPECTROMETRE.

1 - 1 - Rotation du système dispersif et du miroir du séparateur d'ordre. (Fig. I - 5)

Précédemment décrit (8), le mécanisme central, fixé sous la platine est constitué d'une vis creuse, entraînant le déplacement d'un chariot lié à la rotation du réseau, et permettant, la synchronisation de ce mouvement, après multiplication convenable, avec celui du miroir M_6 du séparateur d'ordre, et une programmation éventuelle d'ouverture des fentes. La rotation parfaite du réseau conduit,



grâce au dispositif schématisé ci-contre, à un défilement linéaire des longueurs d'onde. Une extrémité de la vis porte une roue dentée de grand diamètre permettant un arrêt précis de la rotation pour l'entraînement discontinu. L'autre extrémité est liée à la plati-

ne des moteurs, comportant le bloc d'entraînement du spectromètre à différentes vitesses (moteurs synchrones), un embrayage électromagnétique jouant un rôle important dans les mesures point par point, et les dispositifs de repérage des longueurs d'onde (Fig. I - 6).

1 Axe Réseau

2 Chariot

3 Vis

4 Axe synchronisation

5 Cames Sép. d'Ordres

6 Axe miroir Sép. d'Ordres

7 Roue dentée

8 Electroaimant de

l'échappement à ancre

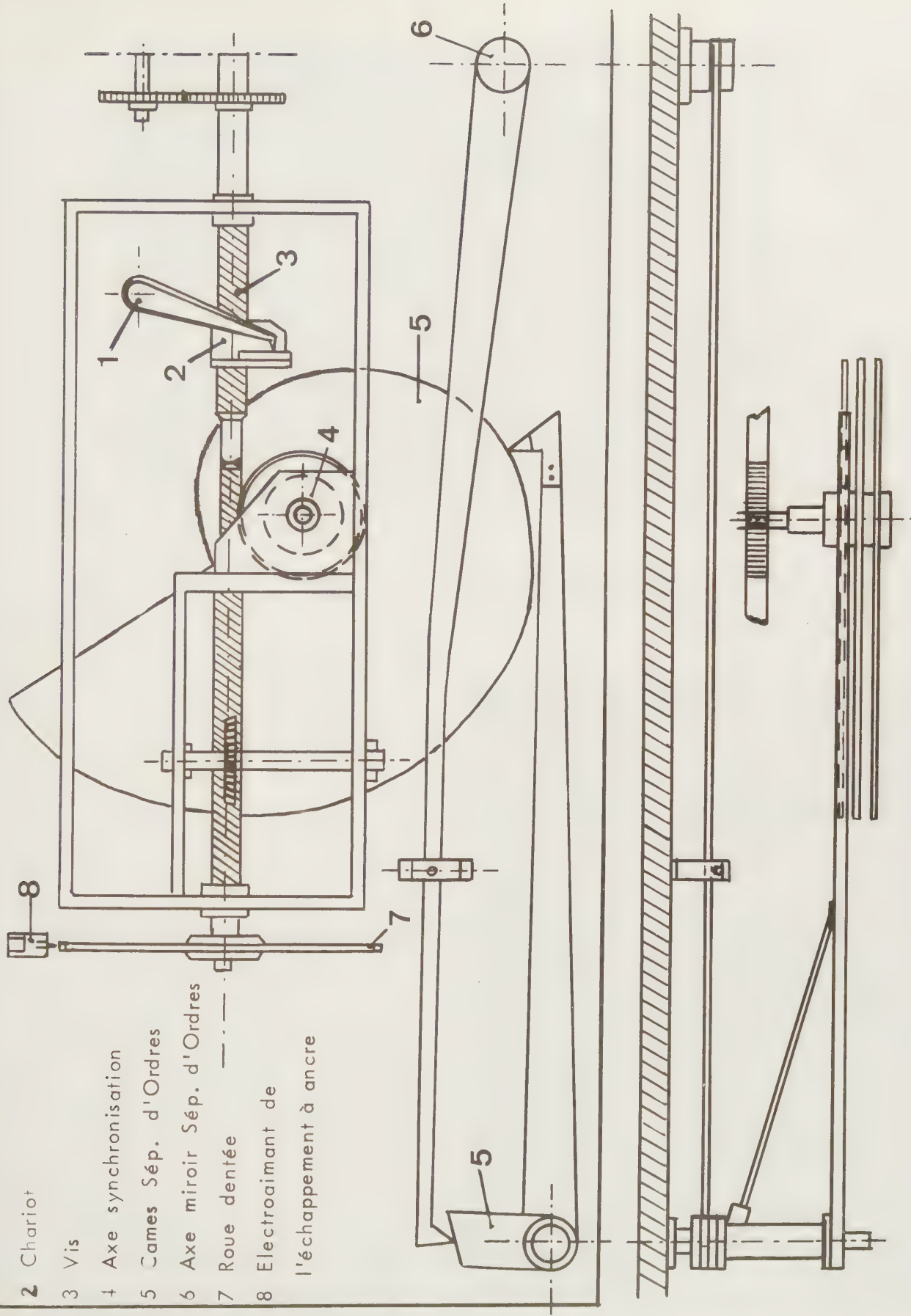


Fig. 1 - 5. Ensemble des mécanismes d'entraînement - Echelle : 0,25

1 - 2 - Support des réseaux. (Fig. I - 7)

Le problème de l'interchangeabilité rapide et précise de trois réseaux a été résolu de façon totalement originale, grâce à un support spécialement conçu, permettant le passage d'un réseau à un autre par une simple rotation de 120° autour d'un axe horizontal. Les deux réseaux non utilisés sont, en effet, placés au-dessus du 3ème réseau et leurs surfaces sont à 120° l'une de l'autre. Le réseau en fonction est bloqué par clavette et butée.

Ce dispositif a l'avantage, outre la rapidité exceptionnelle du changement, de placer l'axe vertical de rotation du réseau dans le plan de sa surface.

L'usinage de l'ensemble a été particulièrement soigné, aussi bien, quant à sa rigidité, qu'au positionnement de l'axe horizontal et des butées d'arrêt. Le changement répété des réseaux n'entraîne aucune variation de l'étalonnage.

1 - 3 - Autres mécanismes.

— L'ouverture simultanée et symétrique des fentes du spectromètre est obtenue par la rotation en sens inverse de deux plateformes horizontales circulaires montées sur des axes coaxiaux. Ces plateformes portent chacune, symétriquement par rapport au centre, une des lèvres des fentes F_1 et F_2 . L'ouverture est commandée par un palmer au 1/100 ou programmée.

— Les supports des deux petits miroirs plans centraux du montage LITROW ont été particulièrement étudiés (Fig. I - 8) afin de permettre tous les réglages fins nécessaires, mais aussi de réduire

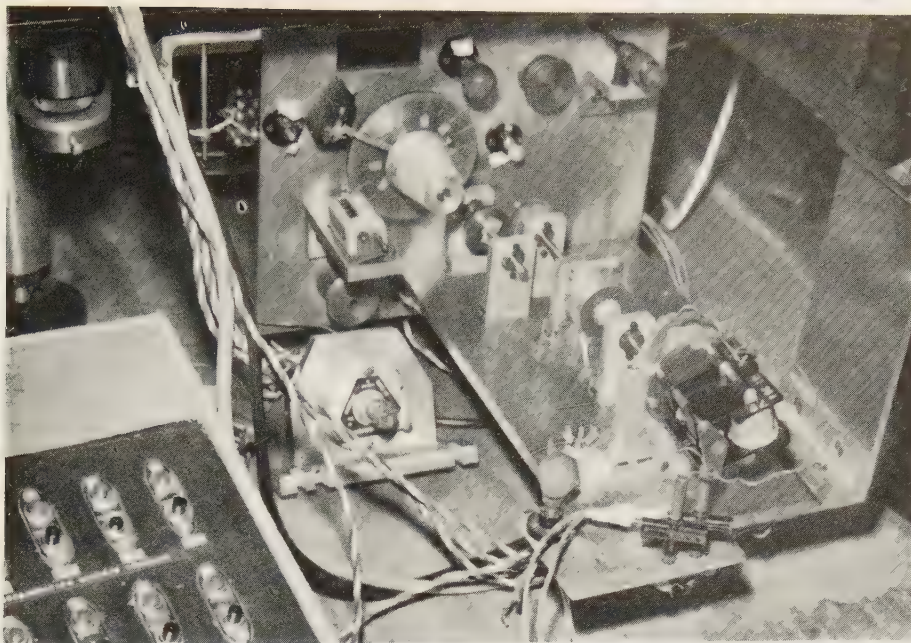


Fig. 1 - 6. Platine des moteurs

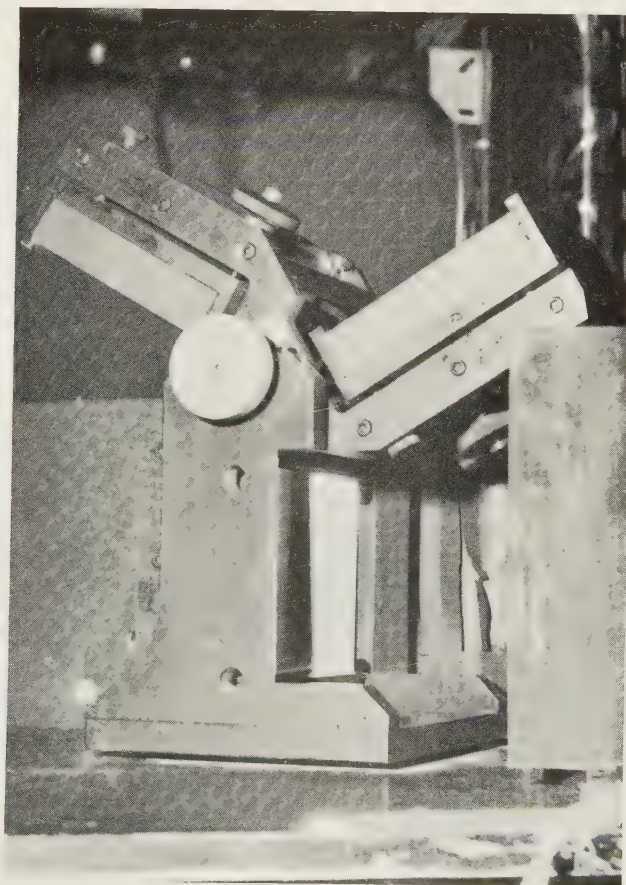


Fig. 1 - 7. Support des Réseaux



Fig. 1 - 8. Miroirs centraux
Ouverture symétrique des fentes

au minimum la perte de flux due à leur ombre portée sur le réseau. Les miroirs sont collés sur deux supports ajourés et biseautés. Ces supports verticaux sont solidaires de plateaux horizontaux indépendants sur lesquels tous les réglages sont possibles ; translation, inclinaison autour d'axes horizontaux, orientation par rotation autour d'un axe vertical.

— Les prismes (NaCl , KBr , CsBr) sont montés sur des supports permettant leur réglage en hauteur, orientation, et, leur chauffage en permanence par incorporation d'une résistance dans la base métallique. L'interchangeabilité des prismes s'effectue rapidement et la reproductibilité du positionnement est assurée par trois butées.

2 - DEFILEMENT DISCONTINU DES LONGUEURS D'ONDE ET COMMANDE DES MESURES.

Notre appareil est transformé en spectromètre multiple faisceau par un ensemble de dispositifs, dont les mouvements sont synchronisés par un programmeur à galettes entraîné par moteur synchrone (Fig. I -4).

Fabriqué par les établissements CROUZET, celui-ci est constitué par la superposition d'un ensemble de 11 galettes portant des taquets dont l'espacement peut être variable. Un support fixe comporte, en face de chaque galette, un minirupteur soit à impulsion, soit à deux positions " ouvert " et " fermé ", en liaison avec les circuits électriques des mécanismes à commander. Ces minirupteurs seront actionnés au passage de chaque taquet. La position relative des taquets des

différentes galettes permet de synchroniser, au maximum, onze circuits électriques.

Le premier rôle du programmeur est la commande périodique d'un échappement à ancre, monté face à la roue dentée ($\phi = 290$ mm , 200 dents) placée en bout de la vis d'entraînement. L'ensemble, en liaison avec l'embrayage électromagnétique de la platine des moteurs, permet l'arrêt précis du spectromètre, à intervalles de longueur d'onde égaux et prédéterminés, sans aucune dérive au cours d'un enregistrement complet point par point. L'avancement dent par dent permet, par exemple avec le 1er ordre du réseau I (miroitement à 3μ), un déplacement $\Delta \lambda = 3.10^{-4} \mu$, soit $\Delta \nu = 0,3 \text{ cm}^{-1}$ à 3000 cm^{-1} . On atteint la limite de résolution de l'appareil.

Pendant l'arrêt du spectromètre, les mesures pourront être effectuées de deux façons :

— soit, sans déplacement du faisceau, grâce à un secteur à cristaux ou à la translation du cryostat (cas des mesures à basse température),

— soit, avec déplacement du faisceau, par l'intermédiaire du disque tournant seul, ou de l'ensemble disque tournant-secteur à cristaux.

Le secteur à cristaux, basé sur un principe identique à ceux déjà construits au laboratoire (1)(7) est à deux positions. Il permet des mesures par réflexion ou double transmission sur des cristaux d'épaisseur ou d'orientation différentes, qui viennent successivement se placer sur le trajet du faisceau.

Le 2ème rôle du programmeur sera donc la synchronisation des mouvements des dispositifs de mesures avec l'entraînement pas à pas.

Ce rôle est assuré par les galettes dont les taquets commandent des minirupteurs à impulsions. En effet, chacun des dispositifs de mesures en multiple faisceau (disque, secteur, ...) comporte, sur l'axe de rotation de son moteur d'entraînement, une came à ergots tournant en face d'un minirupteur. L'ergot provoque l'ouverture du minirupteur, donc du circuit d'alimentation du moteur. L'impulsion envoyée par le programmeur court-circuite pendant un court instant ce minirupteur, le moteur se remet en rotation, l'ergot quitte le minirupteur qui se referme, rétablissant l'alimentation propre du moteur.

Par cet ensemble très complet, il est ainsi possible d'effectuer tous types de mesures.

C - PERFORMANCES DE L'APPAREIL

Au cours de la description du spectromètre nous avons donné les raisons, qui nous ont poussés à adopter une certaine disposition optique. Nous analysons maintenant les résultats obtenus.

Les qualités d'un spectromètre sont essentiellement jugées, sur le pouvoir de résolution et la luminosité obtenus suivant les domaines spectraux utilisables, sur la pureté du spectre, sur le rapport signal sur bruit, sur la précision et la reproductibilité du système de défilement des longueurs d'onde.

1 - POUVOIR DE RESOLUTION ET LUMINOSITE.

Il est bien connu que la luminosité du spectromètre utilisant le montage LITROW est maximum lorsque les fentes d'entrée et de sortie ont des largeurs identiques. C'est ce qui est réalisé dans notre cas. Mais la position des réseaux importe grandement dans le facteur luminosité, surtout si l'on opère avec des angles d'incidence θ supérieurs à l'angle de miroitement. Les travaux de MUNIER (9) permettent de penser, que, dans l'ordre 1, la position dite " retournée " du réseau permet d'augmenter la luminosité par rapport à la position normale dès que $\theta > 3$, grâce à un effet de double diffraction. Dans la position retournée, le rayon incident est, par rapport à la normale à la grande facette, du côté de la petite facette.

Ainsi, nous avons effectué les mesures relatives de flux diffracté, pour les deux positions normale et retournée des réseaux, dans le domaine des valeurs d'angle d'incidence correspondant à l'intervalle spectral d'utilisation. Cet intervalle (voir tableau) a été choisi en fonction de la variation calculée du pouvoir réflecteur théorique d'un réseau suivant une formule d'HADNI (10).

			Variation de θ
Réseau I 292 traits/mm Miroitement 26°1	1er ordre	1,8 - 4,6 μ	16°45' - 46°45'
	2ème "	1,1 - 2 μ	18°20' - 33°28'
	3ème "	0,9 - 1,3 μ	22°35' - 32°36'
Réseau II 75 traits/mm Miroitement 26°45'	1er ordre	8 - 16,2 μ	19°30' - 38°30'
	2ème "	4,4 - 8,2 μ	21° - 39°
Réseau III 40 traits/mm Miroitement 26°45'	1er ordre	14 - 30 μ	17°45' - 38°30'

Nous avons constaté que la meilleure position était la position normale ; la position retournée entraîne une perte systématique de flux allant jusqu'à 50 % pour $\theta = 3$. Cependant il est possible que, pour des angles $\theta > 40^\circ$, la position retournée soit plus intéressante.

1 - 1 - Pouvoir de résolution.

Le pouvoir de résolution théorique $R = k.N$ serait pour les réseaux I , II , III, respectivement de 38400 k, 9600 k, 5120 k. En fait ces valeurs sont loin d'être obtenues avec des spectromètres à fentes ; des valeurs cinq à six fois plus faibles ont été seulement atteintes.

Le pouvoir de résolution pratique, susceptible d'être obtenu, est défini (11) par $R_u = \frac{\lambda}{d\lambda}$, $d\lambda$ étant la largeur spectrale de la fente de sortie. Elle est définie à partir de la largeur angulaire de la fente $d\theta_2 = \frac{e}{F}$ et de la dispersion $D_2 = \frac{d\theta_2}{d\lambda}$, les largeurs de fentes utilisées et la symétrie parfaite du montage optique permettant de négliger les aberrations. Le pouvoir de résolution utile a donc l'expression :

$$R_u = \frac{\lambda D_2}{d\theta_2}$$

Dans le cas du montage LITTROW, le faisceau diffracté est pratiquement confondu avec le faisceau incident. La formule générale des réseaux devient :

$$2 \sin \theta = k.n.\lambda$$

La radiation dite " au miroitement " est λ_m , telle que :

$$2 \sin 3 = k.n.\lambda_m$$

La dispersion angulaire est donnée par :

$$D = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{k \cdot n}{\cos \theta} = \frac{2}{\lambda} \operatorname{tg} \theta$$

Le pouvoir de résolution utile prend l'expression :

$$R_u = 2 \operatorname{tg} \theta \cdot \frac{F}{e},$$

à largeur de fente e constante, le pouvoir de résolution augmentera avec la distance focale du miroir collimateur (ici $F = 750$ mm) et l'angle θ . Ce qui montre l'intérêt d'utiliser des réseaux à angle de miroitement Σ important, et de s'éloigner le plus loin possible de l'image centrale.

Le tableau suivant donne les valeurs, calculées pour les trois réseaux, du facteur $R_u \times e_{\text{mm}}$ (pouvoir de résolution $\times$ largeur de fente exprimée en mm), dans les conditions d'utilisation précédemment données.

	$\lambda \mu$	1	1,5	2	3	4	4,5
Réseau I	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	(10000)	(6660)	(5000)	(3330)	(2500)	(2220)
292 t/mm	$R_u \times e_{\text{mm}}$	730	730	450(1er ord.) 1080(2ème ")	730	1080	1300

	$\lambda \mu$	5	6	8	10	12	15
Réseau II	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	(2000)	(1670)	(1250)	(1000)	(830)	(665)
75 t/mm	$R_u \times e_{\text{mm}}$	610	750	460(1er Ord.) 1130(2ème ")	610	750	1020

	$\lambda \mu$	15	18	20	25	30
Réseau III	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	(660)	(555)	(500)	(400)	(333)
40 t/mm	$R_{\text{u}} \times e_{\text{mm}}$	465	580	660	860	1020

De ce tableau, on peut tirer les valeurs de l'intervalle spectral, qu'on peut espérer séparer avec une fente de largeur imposée. Les largeurs de fentes peuvent varier de 0 à 3 mm. Dans la recherche du pouvoir de résolution maximum avec une source et un récepteur donnés, le rapport signal/bruit, imposera une limite à la largeur de la fente, qu'on ne pourra que faiblement dépasser en augmentant la constante de temps de réponse de l'électronique, et en diminuant la vitesse de déroulement du spectre.

Dans des conditions normales, on utilise :

- avec le réseau (I), à 3300 cm^{-1} , des fentes de $\frac{15}{100} \text{ mm}$, permettant une séparation $\Delta \nu = 0,7 \text{ cm}^{-1}$
- avec le réseau (II), à 830 cm^{-1} , des fentes de $\frac{35}{100} \text{ mm}$, permettant une séparation $\Delta \nu = 0,4 \text{ cm}^{-1}$
- avec le réseau (III), à 500 cm^{-1} , des fentes de $\frac{8}{10} \text{ mm}$, permettant une séparation $\Delta \nu = 0,6 \text{ cm}^{-1}$.

1 - 2 - Pouvoir de résolution obtenu.

Le spectre de vibration-rotation de la vapeur d'eau, dans la région de 3800 cm^{-1} , est très facilement obtenu avec une résolution effective de $0,4 \text{ cm}^{-1}$ dans le 1er ordre du réseau (I) (largeur

de fente de $\frac{1}{10}$ de mm, rapport signal/bruit de l'ordre de 100).

La figure I - 9 représente, avec un rapport signal/bruit voisin de 60, l'enregistrement de la région centrale de la bande ν_3 (2349 cm^{-1}) du gaz carbonique atmosphérique, pris en vitesse rapide et lente. Des raies distantes de $0,9 \text{ cm}^{-1}$ sont très bien résolues.

L'enregistrement de la bande fondamentale du gaz chlorhydrique montre très distinctement les raies dues aux deux isotopes du chlore, $\Delta \nu \simeq 2 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. I - 10).

Pour les longueurs d'onde plus élevées, le spectre de rotation pure de la vapeur d'eau suffit à donner un ordre de grandeur de la résolution obtenue vers 500 cm^{-1} (Fig. I - 11).

En conclusion, le pouvoir de résolution obtenu est en bon accord avec celui donné par le calcul théorique.

Tous les spectres ont été détectés avec des récepteurs pneumatiques type GOLAY UNICAM à fenêtre KRS5 et diamant, ayant une sensibilité de l'ordre de 5.10^{-11} watts, en liaison avec l'unité amplificatrice SP50 et un enregistreur SEFRAM GRAPHISPOT type GRVAT.

2 - PURETE DES SPECTRES - PRECISION ET REPRODUCTIBILITE DES LONGUEURS D'ONDE.

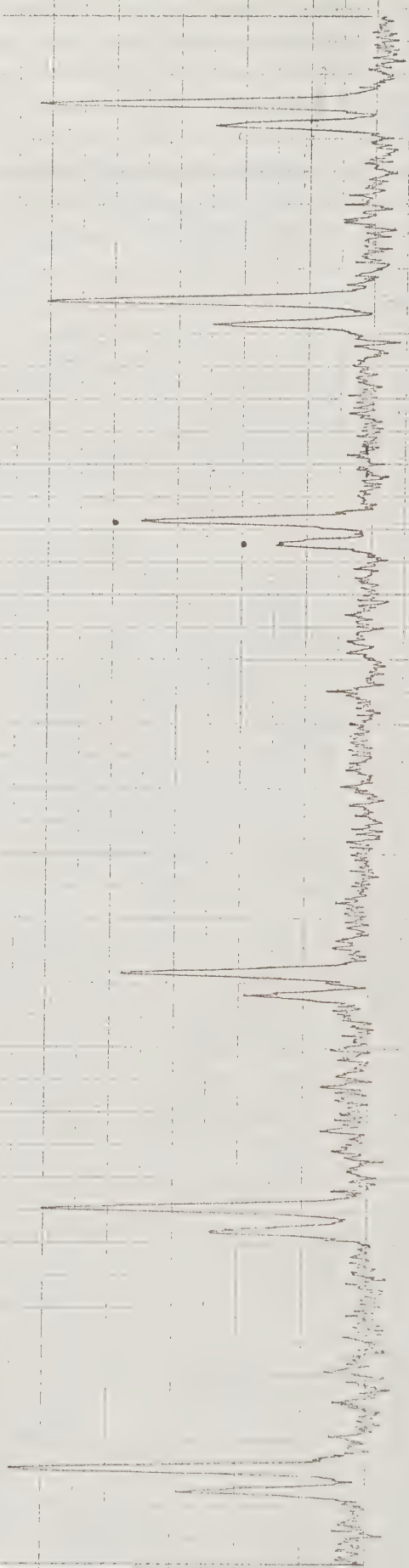
L'appareil étant un double monochromateur, la proportion de lumière parasite est faible. Elle peut provenir d'une diffusion par les défauts ou poussières des faces des prismes du séparateur d'ordre, en particulier d'une partie du flux non diffracté par le réseau et que nous avons éliminé au mieux par un cache au-delà du prisme.

Fig. 1 - 9. Région centrale de la bande à $4,257 \mu$ du gaz carbonique atmosphérique. Réseau 3 u. 1er Ordre



Fig. 1 - 10. Bande fondamentale du gaz chlorhydrique à 3,467 μ .
Réseau 3 μ , 1^{er} Ordre.

2906,2 cm^{-1}
2904,1 cm^{-1}



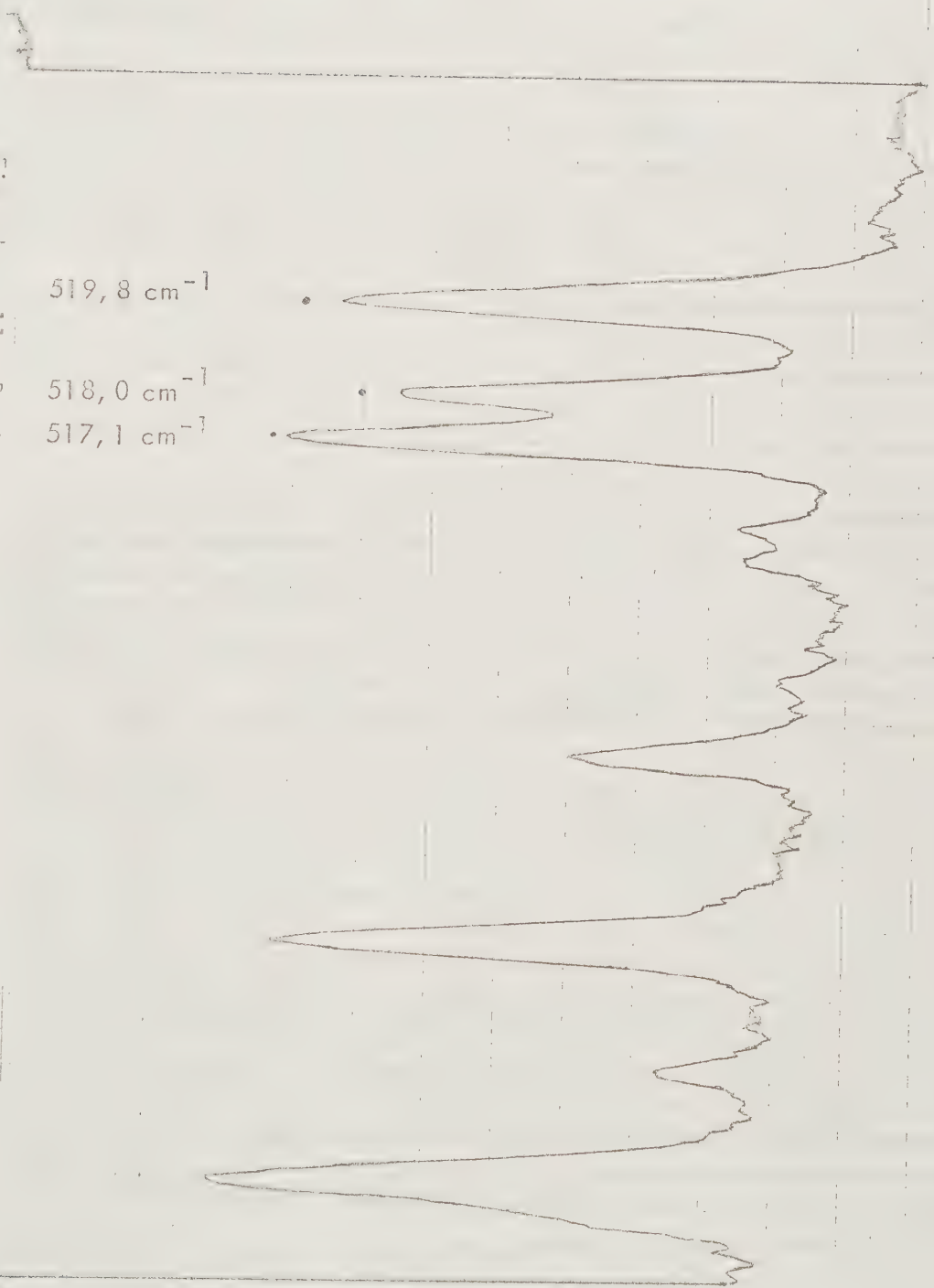
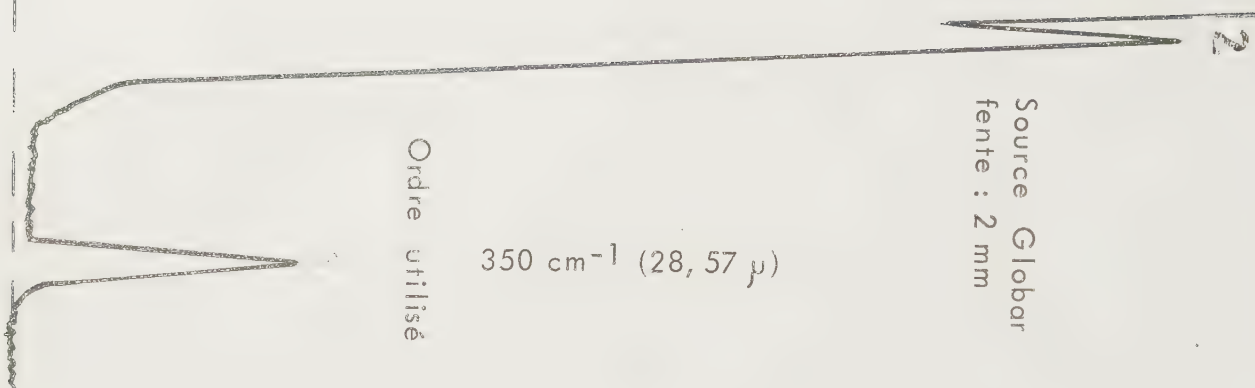


Fig. 1 - 11. Région autour de $20\ \mu$ du spectre de rotation pure

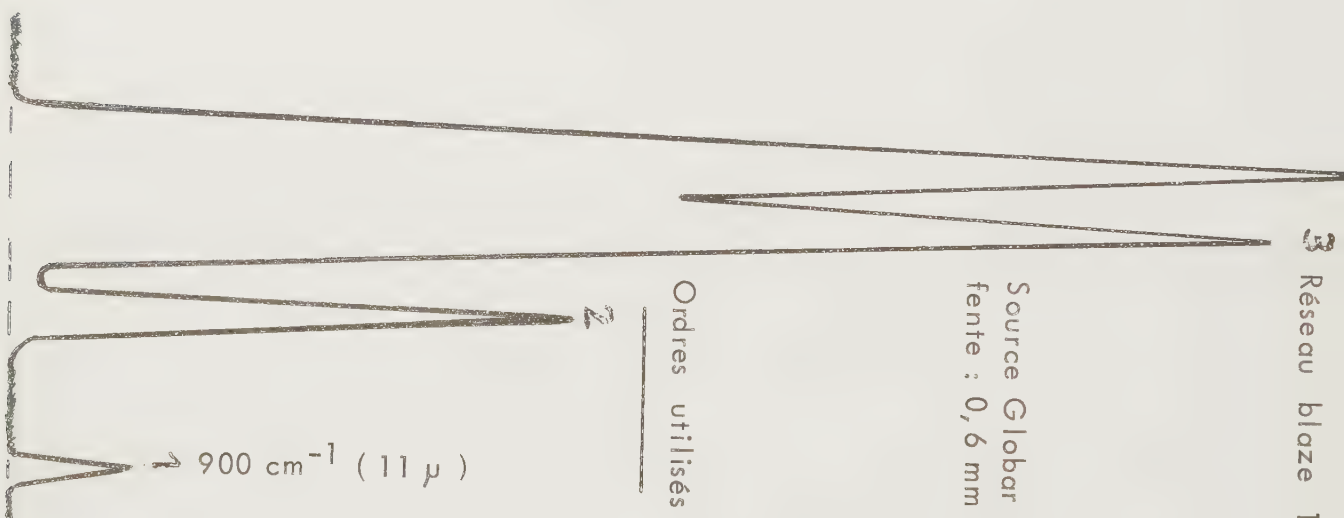
de la vapeur d'eau atmosphérique.

Réseau $22,5\ \mu$, 1^{er} Ordre

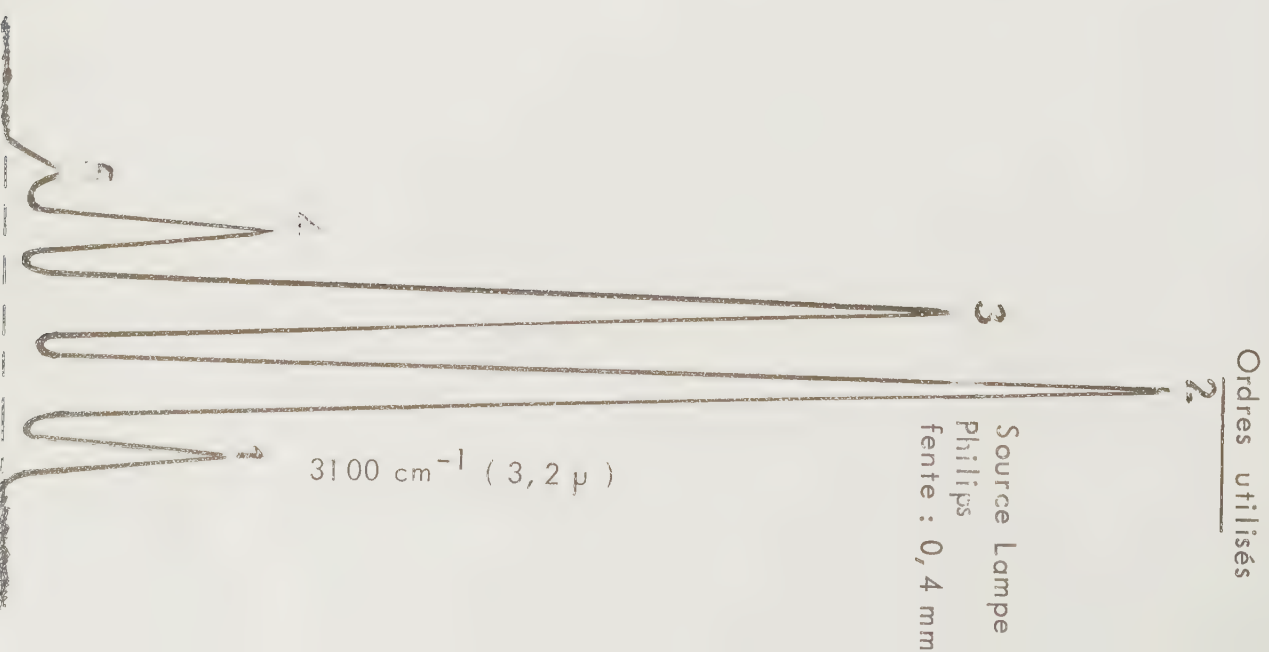
Réseau blaze 22,5 μ



Réseau blaze 12 μ



Réseau blaze 3 μ



La lumière parasite peut aussi résulter d'un chevauchement partiel des ordres, du fait d'un élargissement important des fentes. La figure I - 12 montre la séparation des ordres, pour les réseaux I, II et III en position centrale du domaine d'utilisation, pour des largeurs de fentes couramment utilisées. La faible proportion de lumière parasite se traduit, par exemple à 12μ , par l'annulation du flux autour du pic correspondant au 1er ordre. Après amplification de ce pic, on détecte cependant un taux de 0,5 % de lumière de longueur d'onde différente.

Ce taux augmente lorsqu'on se place aux grandes λ . Il a été déterminé, dans toutes nos mesures effectuées de 300 à 480 cm^{-1} , par filtrage par une lame de NaCl ($e = 5 \text{ mm}$), et de 500 à 800 cm^{-1} , par une lame de CaF_2 ($e = 5 \text{ mm}$).

Par exemple il est de l'ordre de 4 % à 380 cm^{-1} pour des fentes de 2,5 mm de large.

Pour diminuer ce taux, le remplacement du miroir M_{10} par une lame de fluorure de lithium, réfléchissant 80 à 90 % du flux de 15μ à 30μ , est prévu.

La reproductibilité en longueur d'onde d'un spectre, quelle que soit la longueur de l'enregistrement, est très bonne, même pour des spectres pris à des intervalles de temps éloignés. Le changement de réseau ou de prisme n'entraîne pas de variation de l'étalonnage.

Le système de linéarisation en longueur d'onde, réglé optiquement avec une précision de l'ordre de $30'$ d'angle, implique la possibilité de variations de linéarité de l'ordre de $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \leq \frac{3}{1000}$,

voir (7). L'étalonnage du spectromètre, effectué avec les bandes de vibration-rotation de CO_2 , H_2O , NH_3 , permet de déterminer des variations de linéarité, sur l'intervalle correspondant à un ordre, voisines de $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{2}{1000}$. Ceci n'est pas gênant dans le cas des mesures courantes. Dans le cas de mesures très précises, une interpolation entre les raies d'un spectre connu est nécessaire, la linéarité sur un intervalle court permettant d'atteindre alors une précision de détermination, même supérieure à la résolution.

Quant au défilement discontinu du spectromètre, les intervalles spectraux choisis sont conservés sur un spectre durant plusieurs heures. Un exemple de ce type d'enregistrement est donné Fig. I - 13.

3 - POLARISATION DUE AU SPECTROMETRE.

Celle-ci a été étudiée expérimentalement, en collaboration avec CERF (12), en utilisant un polariseur à lames de Sélénium donnant un taux de polarisation supérieur à 0,98 pour tout l'intervalle de 2 à 25 μ .

Les effets de polarisation verticale, dus aux miroirs métalliques, et de polarisation horizontale dus au prisme, pouvant sensiblement se compenser, la polarisation constatée serait essentiellement due au réseau ou à la source.

On peut retenir les faits suivants, relatifs aux deux composantes du vecteur champ électrique :

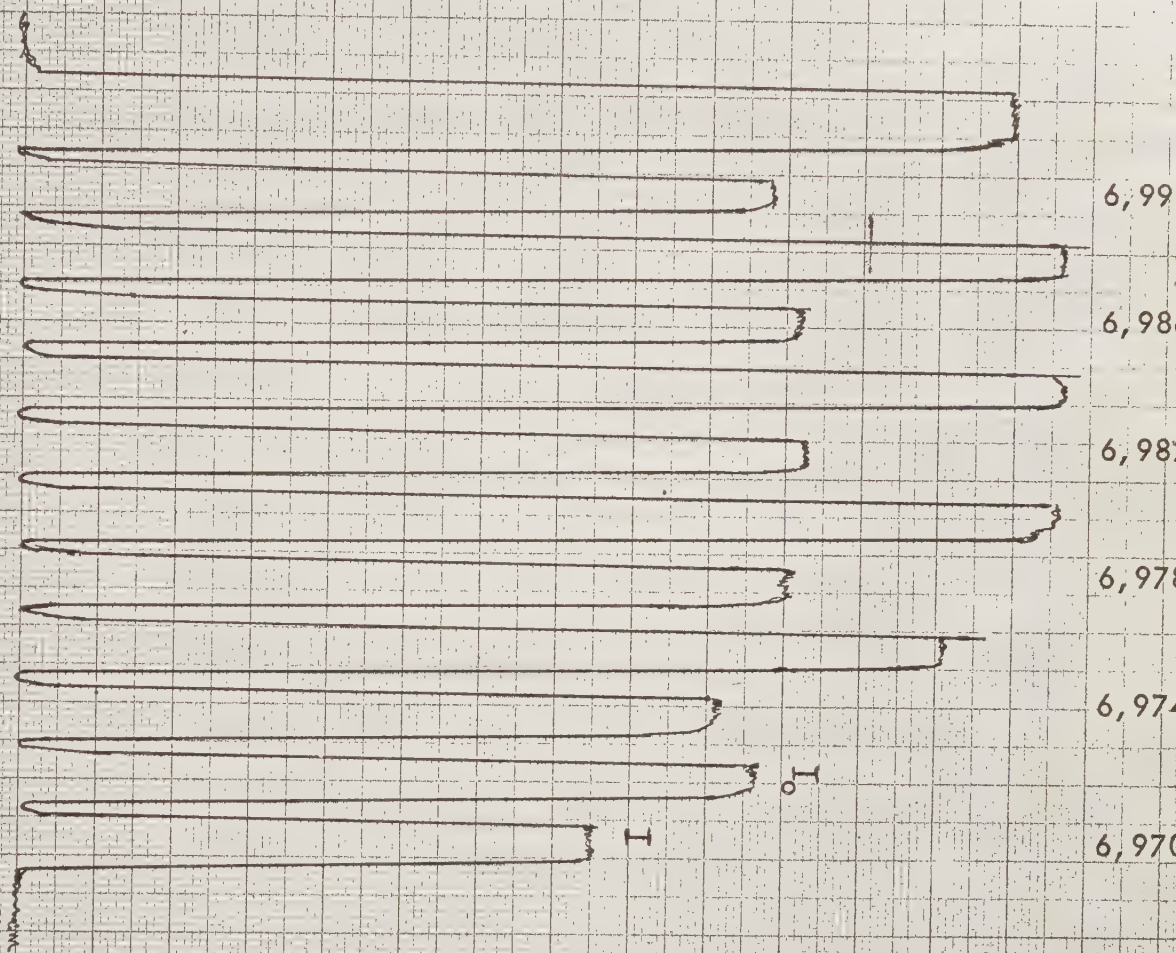


Fig. 1 - 13. Enregistrement point par point des intensités de 2 faisceaux

— Réseau I (miroitement $26^{\circ}1'$) :

pour $\theta > 25^{\circ}30'$ ($\lambda = 2,956 \mu$) : composante horizontale
favorisée

pour $\theta = 20^{\circ}4'$ ($\lambda = 2,347 \mu$) : composante horizontale
nulle

pour $\theta = 19^{\circ}21'$ ($\lambda = 2,267 \mu$) : composante horizontale
faible

pour $\theta < 25^{\circ}30'$: composante verticale
favorisée

— Réseau II (miroitement $26^{\circ}45'$)

pour $\theta > 21^{\circ}45'$ composante horizontale
favorisée

pour $\theta = 19^{\circ}$ composante horizontale
très faible

pour $\theta < 21^{\circ}45'$ composante verticale
favorisée

Les anomalies constatées se retrouvent dans tous les ordres de chaque réseau. Ce ne sont donc pas des bandes d'absorption.

Cette étude permet de choisir, suivant la zone de mesure, la direction de polarisation la plus favorable.

4 - CONCLUSION.

A pouvoir de résolution égal, l'appareil s'est révélé supérieur à tous ceux existants au laboratoire, autant en luminosité qu'en rapidité et souplesse d'utilisation.

En dehors de nos propres mesures, ce spectromètre a déjà permis de réaliser plusieurs études originales, en particulier (8) (12) (40) (50) .

C H A P I T R E I I

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE L'ACETATE DE LITHIUM DIHYDRATE

Au moment où a débuté notre étude, de nombreux travaux avaient été publiés sur les sels métalliques d'acides carboxyliques (formiates, acétates, oxalates, ...) tant au point de vue spectrométrie I.R., que spectrographie Raman. Des études de piézoélectricité, de détermination des constantes élastiques et thermoélastiques avaient été effectuées sur un nombre de cristaux assez restreint. Peu de structures aux rayons X avaient été déterminées.

Les spectres I.R. et Raman portaient essentiellement sur des corps pris à l'état de poudres ou en solution.

Notre but étant l'analyse de la structure d'un cristal anisotrope, tel que l'acétate de lithium dihydraté, nos études I.R. et Raman seront effectuées en lumière polarisée sur des lames monocristallines.

C'est cependant, en l'absence de données cristallographiques suffisantes sur le positionnement des atomes, la comparaison des spectres de transmission de poudres du composé anhydre, hydraté, ou des différents dérivés isotopiques, qui permet une première attribution des fréquences spécifiques aux divers groupements contenus dans la maille.

A - ETUDES PRELIMINAIRES

1 - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE.

1 - 1 - Principales études spectroscopiques relatives aux acétates.

La spectrographie Raman permet à DADIEU et KOHLRAUSCH (15) dès 1929 d'étudier des solutions d'acides carboxyliques, ainsi que de leurs sels, et en particulier l'acétate de sodium. Le groupement carboxylate présente pour eux une double liaison $C = O$.

GHOSH et KAR (16), ne mettant pas en évidence la bande faible à 1700 cm^{-1} , caractéristique de la double liaison $C = O$, commencent à mettre en doute son existence.

EDSALL (17), toujours par spectrographie Raman d'un grand nombre de composés et en particulier d'une solution saturée d'acétate de sodium, propose pour les sels carboxyliques, un modèle en résonance du groupement $-COO$.

Au point de vue Infrarouge, DAVIES et SUTHERLAND (18) dans un étude de l'absorption des acides carboxyliques en solution et de leurs sels, mettent en évidence, dans le spectre entre 5 et $7\text{ }\mu$ de l'acétate de sodium, une bande forte à 1575 cm^{-1} , caractéristique du groupement $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$.

La méthode des poudres permet à LECOMTE l'étude dans un domaine de longueur d'onde très large ($6 - 20\text{ }\mu$), d'un grand nombre

de sels, et en particulier d'acétates (19) anhydres ou hydratés. L'interprétation des spectres est donnée plus tard par les mêmes auteurs (20)(21). Elle établit définitivement la structure symétrique du groupement carboxyle dans ce type de sels et montre l'analogie des spectres avec ceux des dérivés nitrosés. WELLS et WILSON (22) avaient, un an auparavant, étudié la molécule $\text{CH}_3\text{-NO}_2$, isoélectronique de l'ion acétate.

THEIMER (23) donne en 1950 le spectre Raman d'un certain nombre d'acétates à l'état de poudres.

Les premiers spectres Raman sur des monocristaux d'acétates de Ba, Na et Mg sont effectuées par PADMANABHAN (24). Ils seront suivis beaucoup plus tard par ceux relatifs aux monocristaux de Li, de Zn (25) et de Cd (26). Aucun de ces travaux n'utilise la lumière polarisée. Les auteurs ne peuvent donc, ni confirmer la structure des corps, ni effectuer une étude des modes normaux des cristaux. Les valeurs des fréquences observées résultent du chevauchement des modes excités.

Entre temps, JONES et Mc LAREN (27), WILMSHURST(28), reprennent l'étude I.R. des corps à l'état solide, toujours en poudres, en particulier l'acétate de sodium, ainsi que son dérivé trideutéérié. Ils précisent ainsi leurs attributions.

ITO et BERNSTEIN (29) obtiennent, peu après, les mêmes spectres entre 3 et 35 μ de l'acétate de sodium léger et lourd, ainsi que les spectres Raman de solutions saturées de ce même corps dans l'eau et l'eau lourde.

Confirmant les résultats de JONES, ITO modifie cependant certaines attributions proposées en se basant sur les rapports de dépolarisation des raies Raman observées et la comparaison de CH_3COO^- et de CD_3COO^- .

NAKAMURA (30) effectue un calcul complet des fréquences des modes normaux de l'ion acétate, et de l'ion acétate trideutérié, en utilisant une fonction potentielle du type Urey-Bradley, et confirme les attributions de LECOMTE ainsi que celles de ITO.

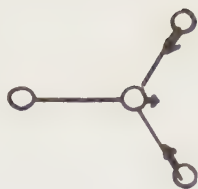
Plus récemment GRIGOR'EV (31), DONALDSON et Coll. (32) étudient l'influence du métal sur les fréquences de valence des liaisons C - C, C - O et C - H, ainsi que la formation d'ions complexes, par la technique des poudres en suspension dans le Nujol.

Tous ces auteurs admettent le groupe ponctuel de symétrie mm_2 (C_{2v}) pour l'ion acétate. Les quinze vibrations de l'ion se répartissent en vibrations de type A_1 , A_2 , B_1 , B_2 . Les attributions définitivement adoptées sont celles de NAKAMURA.

La figure II - 1, représente les 15 vibrations fondamentales de l'ion acétate. Le tableau II - 1 fait une synthèse des fréquences trouvées, pour l'acétate de Na solide ou en solution, par les différents auteurs cités plus haut.

Aucune étude I.R. ou Raman en lumière polarisée n'a été effectuée, à notre connaissance, sur des monocristaux d'acétates, et plus particulièrement sur des corps hydratés. La seule étude I.R. sur

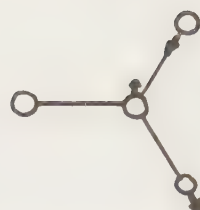
A)



Valence sym. COO (ν_3)



Déform. sym. COO (ν_5)



Valence antisym. COO (ν_8)

B)



Valence sym. CH (ν_1)



Valence antisym. CH (ν_7)



Valence antisym. CH (ν_{12})



Déform. sym. CH₃ (ν_2)



Déform. antisym. CH₃ (ν_9)



Déform. antisym. CH₃ (ν_{13})

C)



Valence C - C (ν_4)



Torsion (ν_6)



Rotation plane CH₃ (ν_{10})



Rotation plane COO (ν_{11})



Balancement CH₃ (ν_{14})



Balancement COO (ν_{15})

Fig. II - 1. Modes normaux de vibrations de l'ion acétate

des acétates de cuivre et de chrome, qui analyse certaines bandes de l'eau (vibrations internes seulement), est due à COSTA et PANLUZZI (33) en 1957 ; elle est encore effectuée sur des composés en suspension dans le nujol.

1 - 2 - Données existantes sur l'acétate de lithium dihydraté.

En 1906, GROTH (34) précise que l'acétate de lithium dihydraté cristallise dans le système orthorhombique.

En 1939, LECOMTE (19) donne, par le spectre I.R. de poudres, neuf valeurs de fréquences de vibrations dans le domaine $600 \text{ à } 1800 \text{ cm}^{-1}$, sans préciser toutefois s'il s'agit du corps anhydre ou hydraté.

En 1958, AMIRTHALINGHAM et coll. (13) déterminent la structure du cristal par diffraction des Rayons X, et lui fixe le groupe spatial C_{2v}^{11} . Les longueurs des trois directions principales sont mesurées :

$$a = 6,86 \text{ \AA} \quad , \quad b = 11,49 \text{ \AA} \quad , \quad c = 6,59 \text{ \AA}$$

la maille contient quatre molécules.

En 1963, GRIGOR'EV (31), dans une étude des spectres I.R. de poudres d'acétates des éléments des groupes I et II, essaie d'établir des liens entre les variations de certaines fréquences et les détails de structure connus pour un petit nombre d'acétates. Il précise quelques fréquences pour l'acétate de lithium dihydraté, mais ne

traite pas le problème de l'eau de constitution.

En 1964, CLARK (14) critique la structure établie en 1958, par diffraction des rayons X. Le problème se posait donc de préciser cette structure et les attributions des modes.

2 - SPECTRES I.R. DE TRANSMISSION DE POUDRES.

Le corps étudié étant un acétate hydraté, il nous est apparu nécessaire, pour effectuer des attributions correctes, de connaître les spectres de transmission de la substance hydratée, de la substance anhydre et surtout des dérivés deutériés. La méthode des poudres a été utilisée à cet effet.

Pour la comparaison des spectres de poudres hydratée et anhydre : la poudre est déposée sur des lames de KBr (zone de 4000 à 450 cm^{-1}). En deçà de 450 cm^{-1} le support utilisé est un polyéthylène très mince, ne présentant pas de bande d'absorption intense jusqu'à 250 cm^{-1} .

Pour l'étude I.R. des produits deutériés, les quantités de produits dont nous disposions étant faibles, la poudre est incorporée dans KBr sous forme de pastilles(*).

Les enregistrements ont été effectués sur les spectromètres

(*) Nous remercions Mr. le Professeur DELOUPY, qui a mis à notre disposition ses appareils pour la préparation des pastilles KBr.

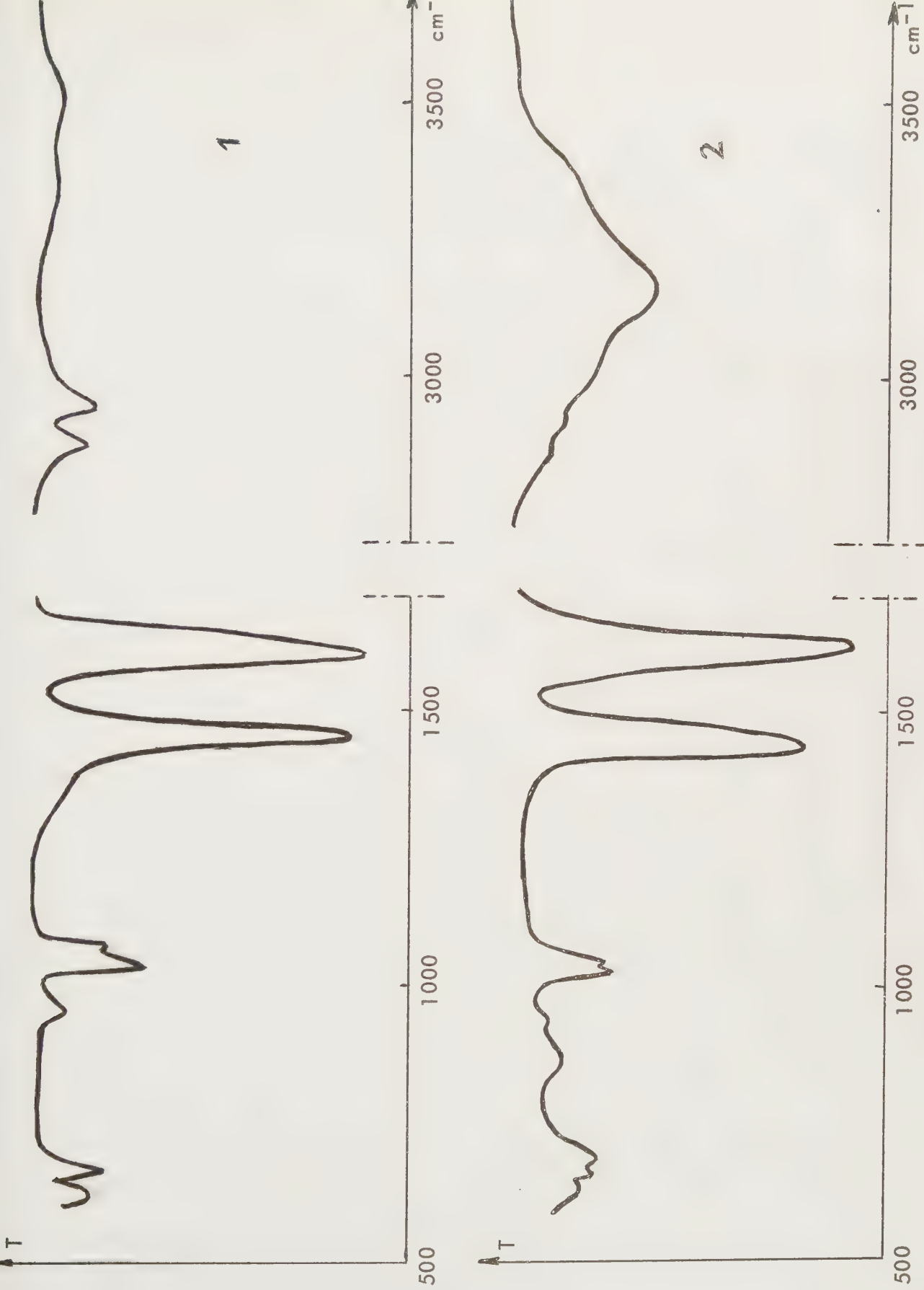


Fig. 11 - 2. Spectres de transmission de poudres d'acétate de lithium.
 Zone de 500 à 3600 cm^{-1} .
 T = transmission en unités arbitraires
 1 : Poudre anhydre
 2 : Poudre hydratée

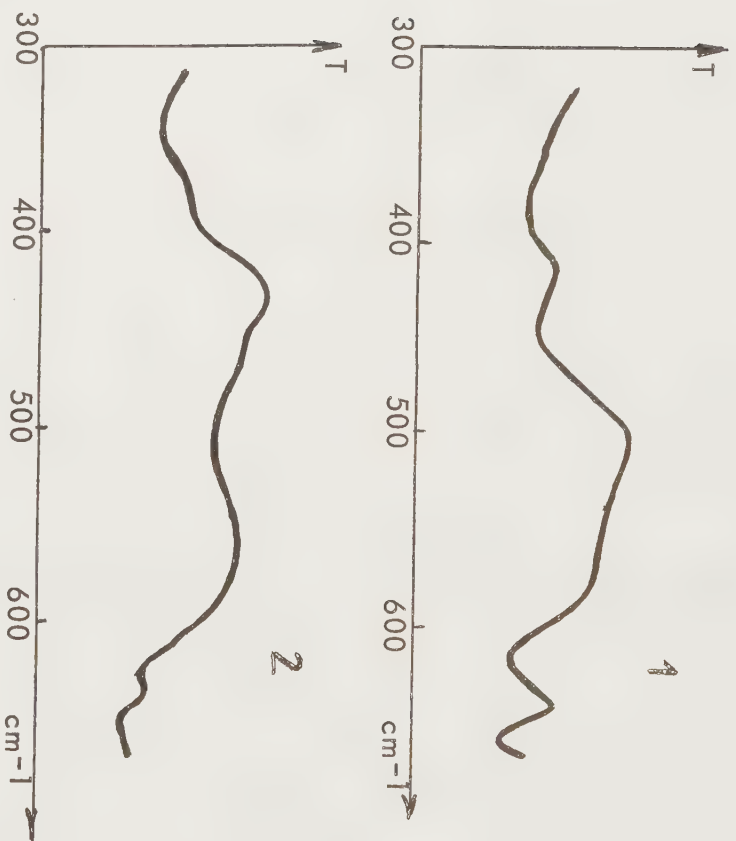


Fig. 11 - 3. Spectres de transmission de poudres d'acétate de lithium.
Zone de 300 à 650 cm^{-1}

1 : Poudre anhydre

2 : Poudre hydratée

T = transmission en unités arbitraires.

à réseau GRUBB-PARSONS type DM3 (5000 cm^{-1} à 500 cm^{-1}) et DM4 (650 cm^{-1} à 250 cm^{-1}). Notre spectromètre a servi à l'étude particulière de certaines bandes, essentiellement dans la région de 750 à 400 cm^{-1} .

Les spectres ne sont évidemment comparables que du point de vue de l'existence et de la position en fréquence des bandes.

Dans le premier type d'appareil les limites de résolution sont :

de 4000 cm^{-1} à 2000 cm^{-1}	, $\Delta \nu \simeq 9 \text{ cm}^{-1}$
de 2000 cm^{-1} à 500 cm^{-1}	, $\Delta \nu \simeq 6 \text{ cm}^{-1}$
de 600 cm^{-1} à 250 cm^{-1}	, $\Delta \nu \simeq 2 \text{ cm}^{-1}$

Sur notre appareil la limite de résolution est de l'ordre de :

1 cm^{-1} à 500 cm^{-1}	et	1,3 cm^{-1} à 700 cm^{-1}
---	----	---

2 - 1 - Comparaison des poudres hydratée et anhydre.

L'examen comparatif des spectres de transmission des poudres hydratée et anhydre ne peut être valable que dans la zone des fréquences élevées, par exemple au delà de 500 cm^{-1} . En effet les monocristaux correspondants n'ayant pas la même structure, les spectres basses fréquences pourront être très différents. Les molécules d'eau peuvent même modifier certaines fréquences internes des ions acétates.

Les limites de cette étude étant posées, on peut cependant, par l'examen des Fig. II - 2 et II - 3, et du tableau II - 2 rassemblant toutes les fréquences des bandes observées pour les deux types de poudres, séparer les fréquences internes des ions acétates et

T A B L E A U II - 2

Fréquences d'absorption des poudres

CH ₃ COO Li , 2H ₂ O		CH ₃ COO Li		ATTRIBUTION
$\nu_{cm^{-1}}$	I	$\nu_{cm^{-1}}$	I	
3490	f	3490	f	
3365	f	3365	f	
3165	F	-	-	ν_1 (H ₂ O) valence symétrique et ν_3 (H ₂ O) valence antisymétrique
3030	f	3030	f	ν_7 et ν_{12} (C-H) valence antisymétrique
2935	f	2935	f	ν_1 (C-H) valence symétrique
2870	f	2870	f	2 ν_3
1630	f	-	-	ν_2 (H ₂ O) déformation symétrique
1597	F	1595	F	ν_8 (COO) valence antisymétrique
1460	f	1455	f	ν_{13} (CH ₃) et ν_9 (CH ₃) déformation antisymétrique
1435	F	1435	F	ν_3 (COO) valence symétrique
1348	f	1348	f	ν_2 (CH ₃) déformation symétrique
1055	f	1055	f	ν_{14} (CH ₃) balancement
1040	f	1031	f	ν_{10} (CH ₃) rotation plane
943	f	943	f	ν_4 (C-C) valence
864	m	-	-	ν_L (H ₂ O) rotation plane
695	m	-	-	ν_{L^0} (H ₂ O) balancement
655	f	660	f	ν_5 (COO) déformation symétrique
639	f	621	f	ν_{15} (COO) balancement
501	F	540	m	
446 (?)	f	456	f	ν_{11} (COO) rotation plane
380	f	380	F	} ν valence Li - O
340	F	-	-	

celles des molécules d'eau.

2 - 1 - 1 -

En effet, on constate que les modes internes des ions acétates, dont les fréquences sont supérieures à 900 cm^{-1} , sont peu modifiés par l'eau de constitution et restent très voisins dans les deux corps. Leur attribution est basée sur celle déduite des calculs de NAKAMURA (30).

Pour les fréquences internes inférieures à 900 cm^{-1} , quelques ambiguïtés subsistent :

— les modes ν_5 de déformation symétrique et ν_{15} de balancement du groupement $\sim \text{COO}$ sont respectivement à 660 cm^{-1} et 621 cm^{-1} , pour le corps anhydre.

Dans le cas du corps hydraté, trois bandes apparaissent à 695 cm^{-1} , 655 cm^{-1} et 639 cm^{-1} , l'attribution de la valeur 639 cm^{-1} à ν_{15} semble logique. Mais aucun critère ne permet, en particulier à GRIGOR'EV (31), d'attribuer, l'une plutôt que l'autre des deux fréquences suivantes, à ν_5 . En se basant sur les intensités relatives des bandes trouvées pour d'autres acétates anhydres ou hydratés (29)(35) (36), on supposera momentanément, que $\nu_5 = 655\text{ cm}^{-1}$.

COSTA et coll. (33) avaient attribué à ν_5 , dans le cas des acétates de Cu et de Cr les valeurs 693 cm^{-1} et 698 cm^{-1} , qui nous paraissent très élevées, d'autant plus que ν_{15} prend les valeurs

627 cm^{-1} et 624 cm^{-1} , très proches de celles des poudres anhydres.

-- Le mode ν_{11} (rotation plane COO) est difficile à déterminer de façon précise par la méthode des poudres.

Il se situe autour de 460 cm^{-1} , dans le cas de la poudre anhydre.

2 - 1 - 2 - Les vibrations internes des molécules d'eau apparaissent en une bande importante centrée sur 3165 cm^{-1} , et un élargissement à 1630 cm^{-1} de la bande forte correspondant au mode de valence *anti*-symétrique COO .

Le corps hydraté présente une bande très caractéristique à 864 cm^{-1} , déjà rencontrée par d'autres auteurs, en particulier (37) (38) (39) (40), dans d'autres hydrates. Elle semble en liaison avec les fréquences 695 cm^{-1} et 501 cm^{-1} , non attribuées aux ions acétates.

Des études d'ensemble sur l'origine de ces fréquences, effectuées par différents auteurs, tels FUJITA et coll. (41), VAN DER ELSKEN et coll. (42), NAKAGAWA et coll. (43), conduisent à admettre l'existence d'une coordination des molécules d'eau au métal. Mais les attributions à des modes précis ne peuvent être faites, qu'en liaison avec des mesures en lumière polarisée.

Cette coordination entraînera des modifications dans la zone des vibrations de valence Li - O : la bande forte à 380 cm^{-1} (corps anhydre) se déplace, dans le cas du corps hydraté, en se dédoublant en une bande forte à 340 cm^{-1} et une bande faible à 380 cm^{-1} .

2 - 1 - 3 - Conclusions

Il ressort de cette première comparaison :

- une séparation des bandes en deux groupes, avec encore quelques ambiguïtés pour la zone de fréquences inférieures à 700 cm^{-1}
- la faiblesse au point de vue intensité des bandes attribuables au groupement $-\text{CH}_3$
- la largeur importante des bandes H_2O à l'exception de la bande faible à 1630 cm^{-1} .
- la mise en évidence d'une coordination des molécules d'eau au métal.

2 - 2 - Comparaison de spectres de dérivés isotopiques.

Des limitations apparaissent dans la comparaison des corps anhydre et hydraté, du fait des différences de structures, une attribution des bandes n'est certaine qu'après une étude des déplacements de fréquences dus à un effet isotopique.

Les molécules isotopiques ayant même structure électronique, les constantes de force et les distances interatomiques restent inchangées. Par contre les changements de masse entraîneront des changements de moments d'inertie, donc de fréquences de vibrations suivant la règle de TELLER et REDLICH (44)(45).

La deutériation des divers groupements conduira à la comparaison des spectres de $\text{CH}_3\text{COO Li}$, $2\text{H}_2\text{O}$ (a) avec ceux de :

$\text{CH}_3\text{COO Li}$, $2\text{D}_2\text{O}$ (b) , $\text{CD}_3\text{COO Li}$, $2\text{H}_2\text{O}$ (c) , $\text{CD}_3\text{COO Li}$, $2\text{D}_2\text{O}$ (d).

La symétrie de l'ion ou de la molécule est conservée.

Les corps sont préparés par cristallisation d'une solution d'acétate normal ou trideutéérié dans l'eau légère ou lourde. Les enregistrements des spectres sont effectués, immédiatement après la préparation des pastilles KBr , sur les spectromètres utilisés pour l'étude du ξ 2 - 1 ,

L'étude comparative (Fig. II - 4 et II - 5) est relativement complexe, vu le grand nombre de fréquences. On peut cependant en tirer des indications sur l'évolution par effet isotopique des modes des divers groupements. Pour les ions acétates, les résultats corroborant les calculs de NAKAMURA (30) sur l'acétate trideutéérié.

2 - 2 - 1 - Molécules d'eau

Les spectres (a) et (b) permettent de distinguer les bandes spécifiques aux molécules d'eau (vibrations internes, modes de coordination). L'ambiguïté d'attribution de la fréquence 695 cm^{-1} est levée, par la disparition de cette bande dans le spectre (b) où elle est remplacée par deux bandes nouvelles à 565 cm^{-1} et 526 cm^{-1} , bandes qui se retrouvent dans le spectre (d).

Nous rejetons donc l'attribution de GRIGOR'EV de cette bande à la fréquence ν_5 de déformation sym. COO .

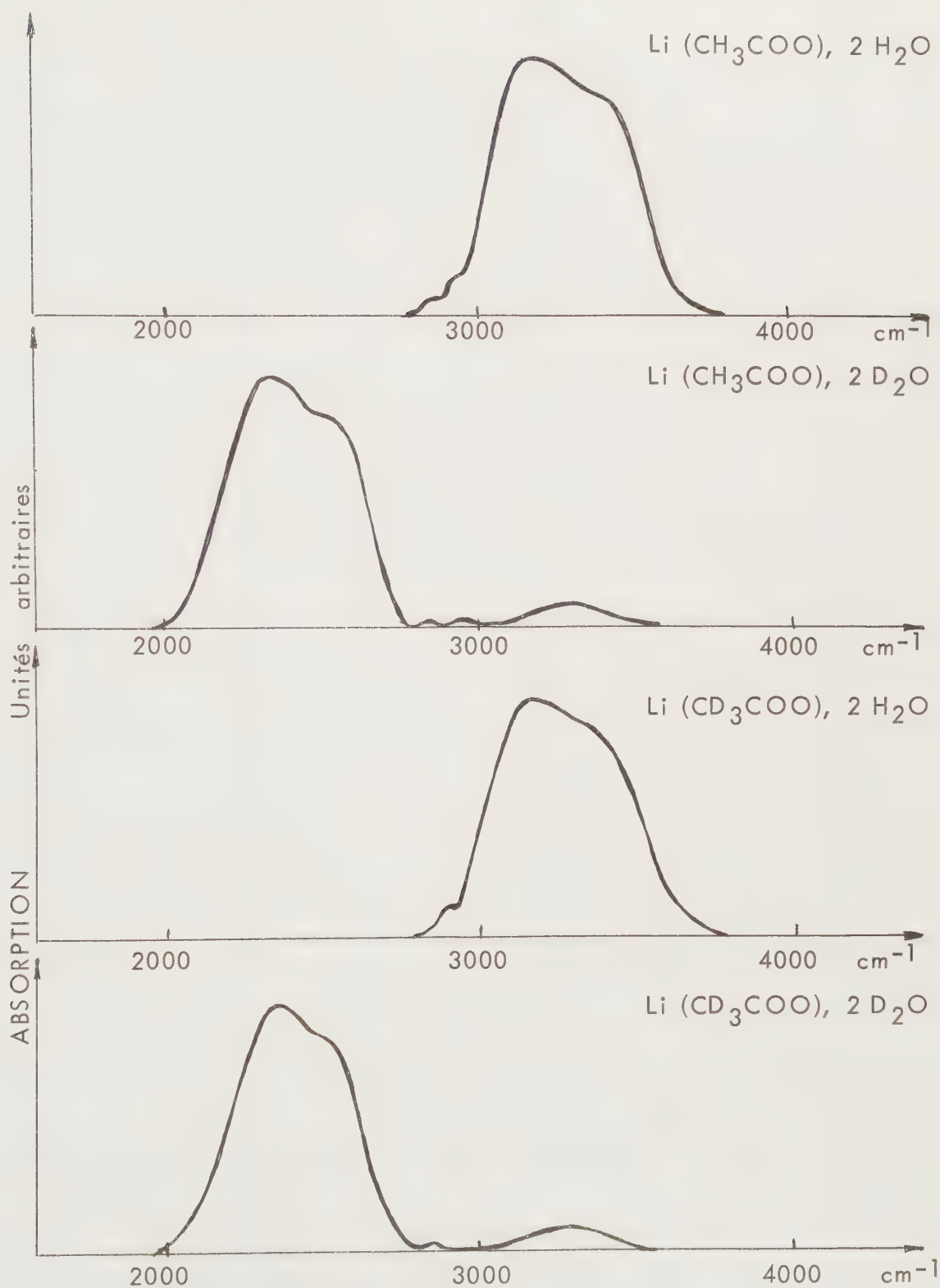


Fig. II - 4. Spectres de transmission de poudres des dérivés isotopiques de l'acétate de lithium dihydraté.
Zone de 1800 à 4200 cm^{-1}



$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{D}_2\text{O}$



$\text{Li}(\text{CD}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



$\text{Li}(\text{CD}_3\text{COO}) \cdot 2\text{D}_2\text{O}$



(a) $\text{CH}_3\text{COO Li}, 2\text{H}_2\text{O}$	3365 (?)	3165	1630	864	695	
(b) $\text{CH}_3\text{COO Li}, 2\text{D}_2\text{O}$	2510	2370	1250	661	565	526
$\frac{\nu_{\text{D}_2\text{O}}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}$ observé	1,33	1,34	1,30	1,30	1,24 (?)	1,32
	Modes internes			Librations		

Pour la molécule d'eau de symétrie C_{2v} liée au métal, les librations consistent en des pivotements autour des axes principaux, de type de symétrie B_1 dans le plan, B_2 en dehors du plan, actifs en I.R. et Raman, et, A_2 inactif en I.R. Sur la base d'une fonction potentielle harmonique appliqué à l'ion complexe, le rapport $(\frac{\nu_{\text{H}}}{\nu_{\text{D}}})$ a été calculé (42), en supposant que les liaisons H sont linéaires et que le centre des masses du système en libration est le même que dans la molécule H_2O libre. Les valeurs trouvées sont :

1,32 mode de libration dans le plan (type B_1)
 1,43 " " en dehors du plan (type B_2)

Dans l'hypothèse d'un potentiel anharmonique limité aux termes d'ordre 3 et 4, les valeurs sont respectivement 1,45 et 1,62.

Les valeurs expérimentales sont plus proches de l'hypothèse d'un oscillateur harmonique. Cependant le dédoublement de bandes et la valeur anormalement faible du rapport pour la bande déplacée à 565 cm^{-1}

sont difficiles à expliquer. Seules les mesures en lumière polarisée peuvent permettre une attribution sûre de ces fréquences aux différents modes de libration de type B_1 et B_2 .

2 - 2 - 2 - Ions acétates.

Les spectres (a) et (c) d'une part, (b) et (d) d'autre part, permettent de déterminer les déplacements en fréquence des modes des ions acétates. Entre ces deux systèmes, on constate peu d'écart si ce n'est un déplacement vers les hautes fréquences de ν_5 (COO déformation symétrique), quand on passe des produits hydratés aux produits hydratés à l'eau lourde.

L'évaluation des déplacements est faite ici à partir de la comparaison des produits hydratés (spectres (a) et (c)). On doit s'attendre à :

- un déplacement pratiquement nul des fréquences spécifiques au groupement - COO (ν_3 , ν_5 et ν_8).

- un déplacement important des fréquences spécifique au groupement - CH₃, dans un rapport voisin de 1,30 (ν_1 , ν_2 , ν_7 , ν_9 , ν_{12} et ν_{13})

- un déplacement, dans un rapport intermédiaire, des fréquences de groupe CH₃ - COO (ν_4 , ν_6 , ν_{10} , ν_{11} , ν_{14} et ν_{15}).

On a rassemblé, d'une part, les fréquences observées expérimentalement qui subissent un déplacement très faible ; elles confirment entièrement les attributions faites pour ν_3 , ν_5 et ν_8 . D'autre

part, peu d'indications ayant été obtenues sur les variations des fréquences spécifiques au groupement $-(CH_3)$, vu la faible intensité des bandes, la variation de ν_2 a été incluse dans le 2ème tableau relatif aux vibrations de groupe observées.

Attribution	ν_3 COO valence symétrique	ν_5 COO déformation symétrique	ν_8 COO valence anti- symétrique
$CH_3COOLi, 2H_2O$	1435	655	1597
$CD_3COOLi, 2H_2O$	1430	624	1598
ν_{CH_3}/ν_{CD_3}	≈ 1	1,05	≈ 1

Attribution	ν_2 CH_3 déf. sym.	ν_{10} CH_3 rot. plane	ν_{11} COO rot. plane	ν_{14} CH_3 ba- lanc.	ν_{15} COO balan- cement
$CH_3COOLi, 2H_2O$	1348	1040	512 $\approx$	1055	639
$CD_3COOLi, 2H_2O$	1090	855	465	930	542
ν_{CH_3}/ν_{CD_3}	1,24	1,22	1,12	1,13	1,18

2 - 2 - 3 - Conclusions.

L'analyse comparative des divers produits isotopiques confirme l'attribution des fréquences H_2O et ions acétates, précédemment obtenue.

Elle ajoute à la première étude une différenciation très nette au sein des fréquences internes des ions acétates.

Les rapports de fréquences sont analogues à ceux obtenus par d'autres auteurs (29)(30). La valeur de ν_{11} , mal déterminée auparavant, semble devoir se situer près de 512 cm^{-1} .

B - ETUDE SPECTROMETRIQUE I.R. EN LUMIERE POLARISEE

Les propriétés optiques d'un milieu cristallin, à une température donnée, sont décrites par le tenseur constante diélectrique complexe dépendant de la fréquence :

$\bar{\epsilon}(\nu) = \epsilon'(\nu) - i \epsilon''(\nu)$ relié à l'indice complexe du milieu

$\bar{N}(\nu) = n(\nu) - i k(\nu)$, par $\bar{\epsilon}(\nu) = \bar{N}^2(\nu)$.

$n(\nu)$ est l'indice de réfraction, $k(\nu)$ l'indice d'extinction.

Dans un milieu cristallin anisotrope, $\bar{n}(\nu)$ et $\bar{k}(\nu)$ sont des tenseurs symétriques du 2ème ordre, dont les axes principaux ne coïncident que lorsque la symétrie du cristal est égale ou supérieure à celle du système orthorhombique (46).

Si l'on retient, dans ce dernier système de symétrie qui est le nôtre, la propagation des ondes normalement aux plans de symétrie du cristal avec des vecteurs de Fresnel parallèles aux trois directions principales x, y, z , les tenseurs se diagonalisent et donnent, pour chaque direction α , des relations identiques à celles de la propagation en milieu isotrope.

On déterminera ainsi les trois composantes différentes :

$$\epsilon_{\alpha\alpha} = n_{\alpha\alpha} - i k_{\alpha\alpha} \quad \text{avec } \alpha = x, y, z$$

du tenseur $\bar{\epsilon}(\nu)$, d'où les composantes de $\bar{n}(\nu)$ et de $\bar{k}(\nu)$.

Dans ces conditions expérimentales bien définies, l'étude du dichroïsme des spectres de transmission ou de réflexion I.R. pourra donner des renseignements importants sur la structure du cristal.

La polarisation est obtenue dans la zone $300 - 6000 \text{ cm}^{-1}$ par un polariseur à lames de sélénium (voir chapitre I).

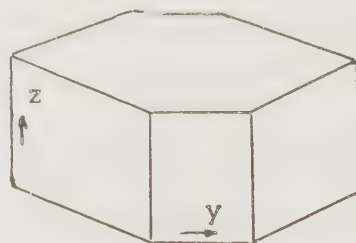
1 - OBTENTION DU MONOCRISTAL.

Des monocristaux d'acétate de lithium dihydraté de dimensions importantes ont été obtenus par RIBET (47), par abaissement lent de température d'une solution fortement saturée d'acétate de lithium dans l'eau, dans les étuves type "corps noir" fabriquées au laboratoire (47).

Le début de la cristallisation s'opère vers 35°C et la décroissance en température est de l'ordre de $1/40^{\circ} \text{C}$ par jour en début de croissance. Sans agitation de la solution, RIBET a obtenu des cristaux très limpides pesant 320 à 350 g, après trois mois de croissance (Fig. II - 6). Suivant les notations précédemment indiquées $\delta \text{ A} = 1 - 2$, le cristal ne présente que des faces 001, 110 et 100, ce dernier système de faces apparaissant tardivement. Certaines faces atteignent des surfaces de $6 \times 6 \text{ cm}^2$.

Le cristal, très hygroscopique, est conservé dans l'huile. La température de fusion est de 70°C .

Les mesures d'angles effectuées par nous-mêmes, rapprochées des déterminations de longueurs effectuées en 1958 (13) nous amènent à choisir les directions cristallographiques principales $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$,



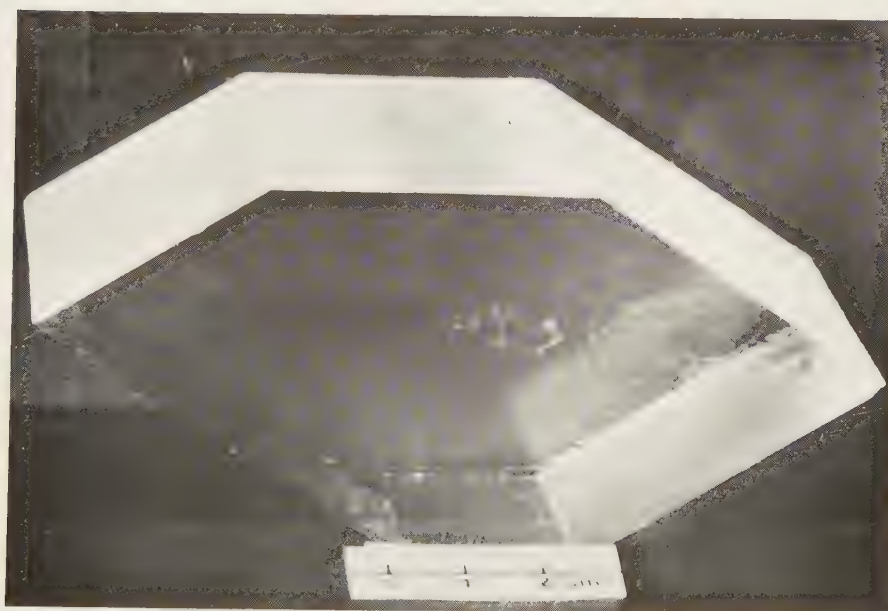
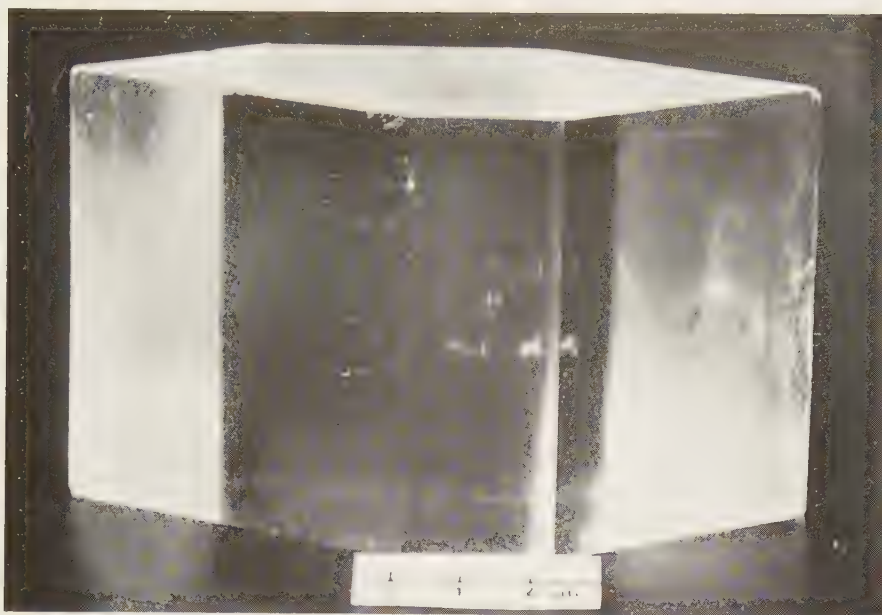


Fig. 11 - 6. Cristal de $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

respectivement parallèles aux vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

2 - SPECTRES DE REFLEXION A 295° K.

Le domaine d'étude recouvre une étendue spectrale importante, allant de l'infrarouge proche (4000 cm^{-1}) aux ondes millimétriques (20 cm^{-1}) grâce à l'utilisation, pour la région $4000 - 300\text{ cm}^{-1}$, de notre appareil décrit chapitre I, et, pour la région $400 - 20\text{ cm}^{-1}$, d'un spectromètre par transformée de Fourier.

Des lames ont été taillées parallèlement aux faces naturelles contenant les directions x , y , z et polies suivant les techniques classiques.

2 - 1 - Région spectrale de 300 à 4000 cm^{-1} .

Le système à disque tournant du spectromètre permet d'envoyer successivement, le faisceau monochromatique polarisé, sur le cristal étudié, et, sur un miroir de référence de pouvoir réflecteur connu. Les mesures sont effectuées, soit en défilement continu sur un certain domaine de λ et enregistrement successif du faisceau échantillon et du faisceau de référence, soit en défilement point par point donnant immédiatement pour chaque longueur d'onde les intensités des deux faisceaux.

L'angle d'incidence du rayon moyen sur le cristal est de l'ordre de 5° . La convergence faible du faisceau n'entraîne aucun effet visible sur le dichroïsme des spectres.

Les largeurs spectrales ont varié de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ à 2 cm^{-1} suivant le domaine de longueur d'onde, l'intensité et la largeur des bandes de réflexion.

Résultats.

Le spectre de réflexion du cristal suivant les trois directions x , y , z , est donné sur les figures II - 7 et II - 8. La zone de 1800 cm^{-1} à 2600 cm^{-1} ne présente aucune bande de réflexion.

On a reporté dans le tableau II - 3, la fréquence et la valeur du pouvoir réflecteur des principaux maximums des bandes observées.

On constate que la plupart des bandes sont des bandes complexes faisant intervenir plusieurs oscillateurs, en particulier dans la zone de 3000 cm^{-1} pour les 3 directions. Dans cette zone, les pouvoirs réflecteurs sont faibles, en général inférieurs à 10 %, et les largeurs importantes.

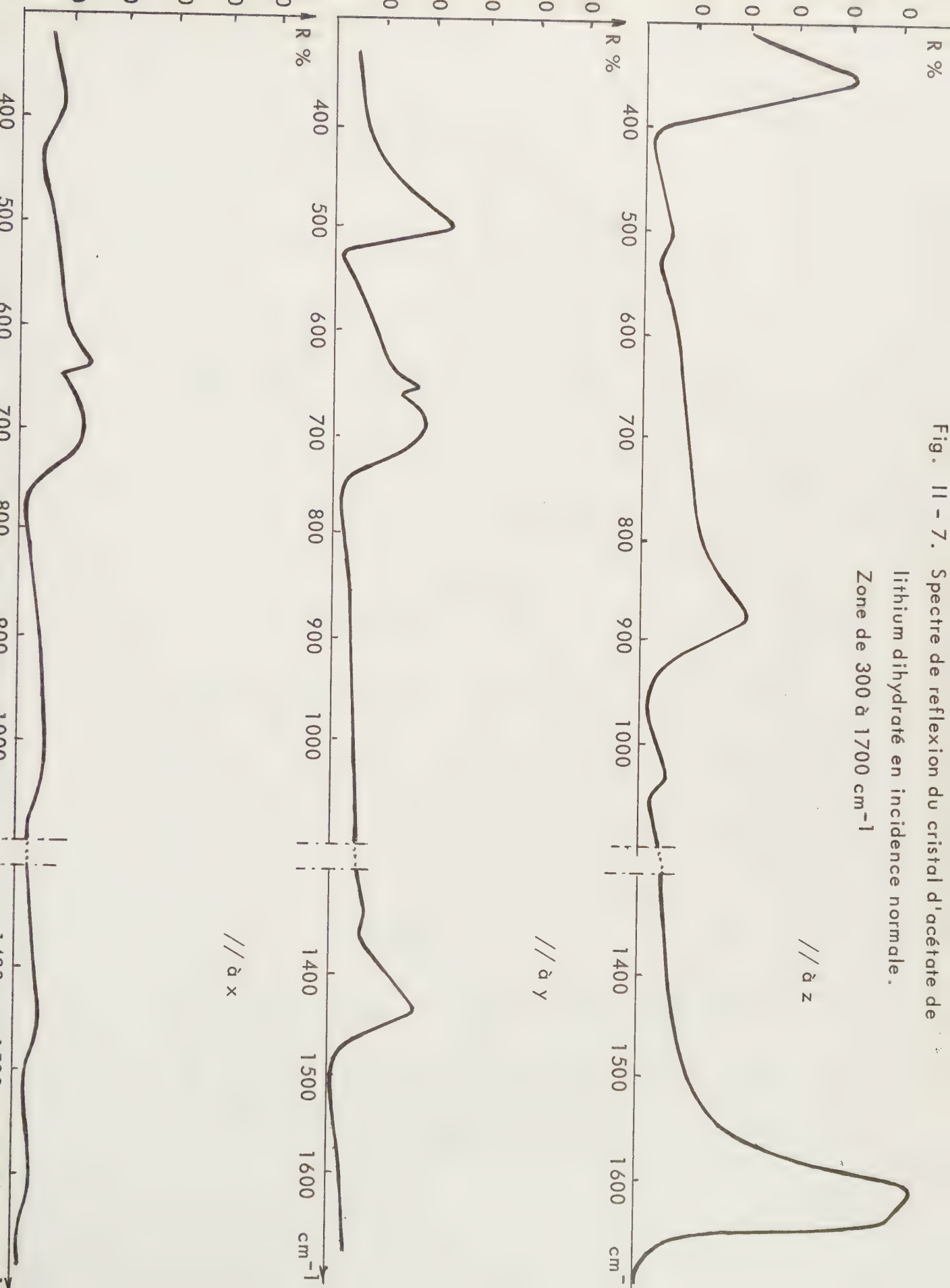
Pour la direction y , vers 1400 cm^{-1} la bande complexe apparaît constituée de deux pics à 1346 cm^{-1} et 1435 cm^{-1} . Une bande très faible et large présente un maximum à 1732 cm^{-1} .

Dans cette même zone, mais suivant la direction x , deux bandes très faibles et larges présentent des maximums à 1445 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} .

Dans la zone de 700 cm^{-1} , on constate, suivant y , l'exis-

Fig. 11 - 7. Spectre de reflexion du cristal d'acétate de lithium dihydraté en incidence normale.

Zone de 300 à 1700 cm^{-1}



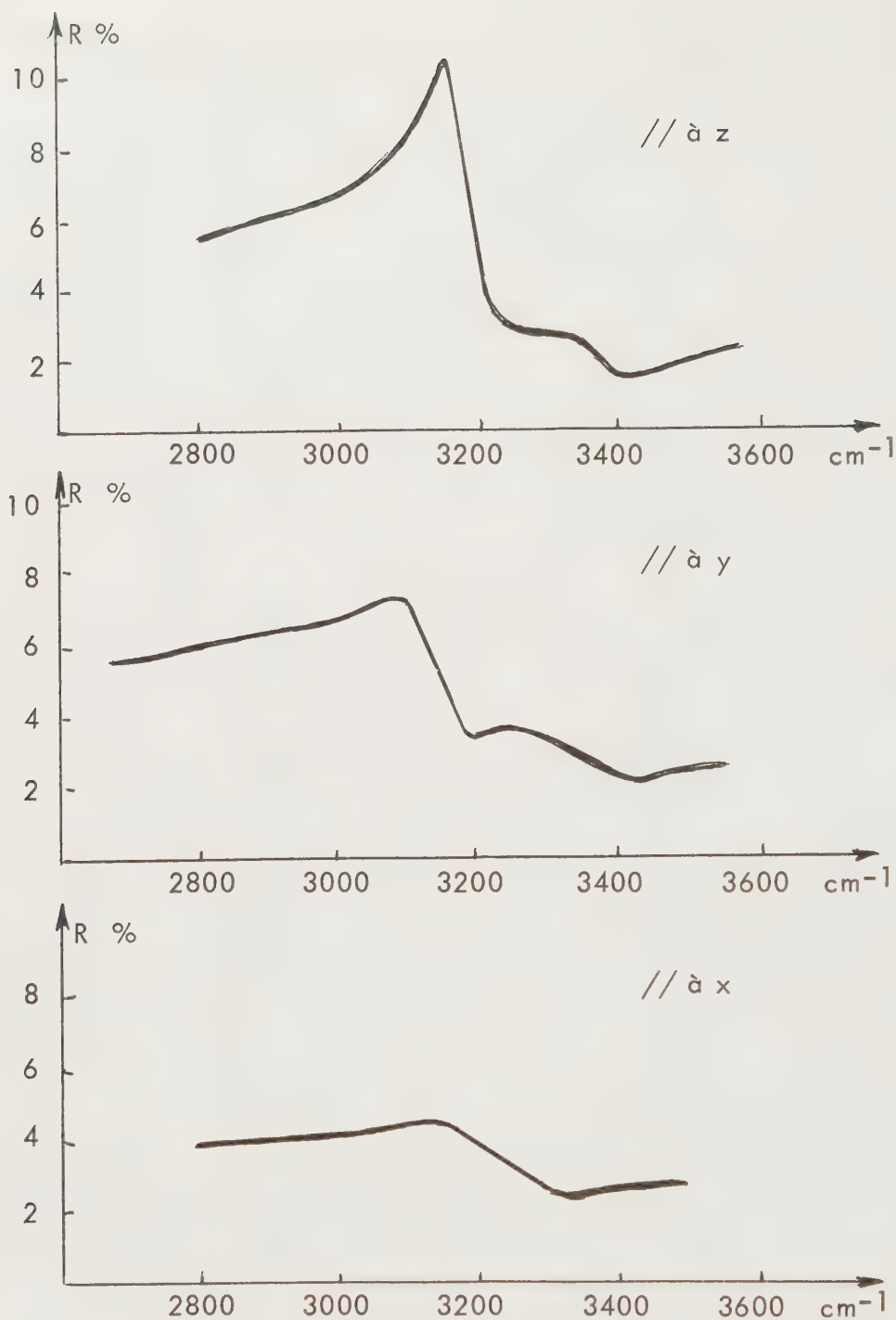


Fig. II - 8. Spectre de reflexion du cristal d'acétate de lithium dihydraté, en incidence normale.
Zone de 2600 à 3600 cm^{-1}

TABLEAU II - 3

Fréquences et valeurs des pouvoirs réflecteurs maximums observés

ν en cm^{-1}

// x	// y	// z
—	3250 (0,035)	3318 (0,030)
3120 (0,045)	3094 (0,075)	3153 (0,105)
—	1732 (0,04)	—
1600 (0,05)	—	1620 (0,54)
1445 (0,05)	1435 (0,18)	—
—	1346 (0,07)	—
1050 (0,05)	—	—
—	—	1032 (0,05)
—	—	866 (0,21)
700 (0,135)	690 (0,195)	—
—	654 (0,185)	—
636,5 (0,145)	—	—
—	500 (0,24)	514 (0,06)
390 (0,09)	—	—
—	—	350 (0,41)

tence d'une bande formée de deux pics à 654 cm^{-1} et 690 cm^{-1} . Par contre suivant x , la bande complexe présente un pic très net à $636,5\text{ cm}^{-1}$, et un maximum assez aplati à 700 cm^{-1} .

2 - 2 - Région spectrale de 20 à 400 cm^{-1} .

Cette région a été étudiée sur le spectrophotomètre par transformée de Fourier FS - 200 (RESEARCH and INDUSTRIAL INSTRUMENTS COMPANY, London). Ce spectrophotomètre type Michelson (Fig. II - 9) peut être placé sous vide, mais les deux caissons contenant, d'une part l'interféromètre proprement dit, d'autre part le dispositif par réflexion adapté par MONTANER (48) ou transmission et le récepteur Golay, sont indépendants. Ceci est très utile pour nous, car le cristal se détériore rapidement dans le vide. Un courant d'azote, préalablement desséché par piège à azote liquide, est envoyé dans le compartiment échantillon. Par tracé de l'interférogramme, la bonne stabilité du cristal en atmosphère inerte est contrôlée pendant toute la durée de l'enregistrement.

L'interférogramme, qui est l'intégrale d'une brillance $G(\nu)$ est traduit en système binaire par un voltmètre digital sortant les résultats sur ruban. Les informations sont ensuite reportées sur cartes perforées. A partir des deux interférogrammes correspondant au signal de référence et au signal cristal, le rapport des intensités est obtenu et la courbe $R(\nu)$ est tracée directement par l'ordinateur I B M 360-40 grâce à l'utilisation de programmes, avec différentes

A axe de rotation permettant le passage
du cristal au miroir de référence

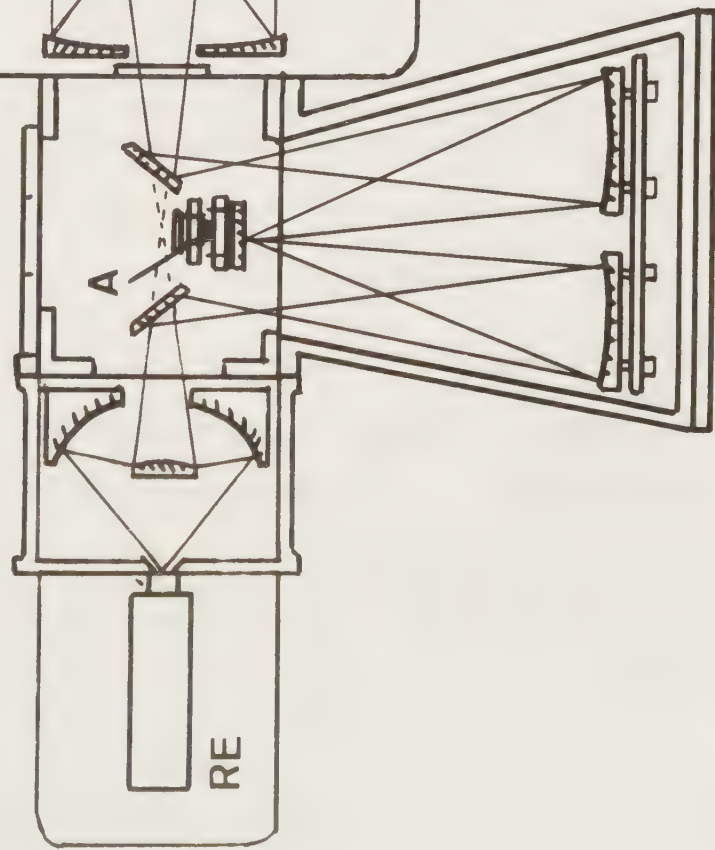


Fig. 11 - 9. Interféromètre de Michelson avec dispositif pour les mesures de pouvoir réflecteur .

résolutions, établie par BENOIT (49). La limite de résolution est ici

$$\Delta \nu = 1 \text{ cm}^{-1}.$$

Ne disposant pas de polariseur, nous avons pu cependant déterminer les directions et les valeurs des pouvoirs réflecteurs correspondant aux différents rayons restants, en enregistrant le pouvoir réflecteur total de lames xy , yz et zx , chaque lame étant placée dans deux positions déduites l'une de l'autre par rotation de 90° dans son plan. Par exemple, à partir d'une lame xy , avec x vertical, puis y vertical, on mesurera $R(xy)$ et $R(yx)$.

Ce procédé donne une précision acceptable d'autant plus que nos bandes sont totalement polarisées. Par cette mesure, nous avons constaté que le spectromètre présentait une polarisation importante favorisant la composante verticale du champ électrique dans toute la zone de fréquence étudiée.

La comparaison des 6 spectres s'effectuant pour chaque fréquence, une variation possible du taux de polarisation en fonction de la fréquence ne peut pas fausser le résultat.

A partir des lames :	xy	on mesure :	$R(xy)$	et	$R(yx)$
	yz	"	$R(yz)$	et	$R(zy)$
	zx	"	$R(zx)$	et	$R(xz)$

Soit R_x , R_y , R_z les pouvoirs réflecteurs cherchés, on peut écrire :

$$I(xy) = I_{ox} \times R_x + I_{oy} \times R_y$$

$$R(xy) = \frac{I(xy)}{I_o} = \frac{I_{ox}}{I_o} R_x + \frac{I_{oy}}{I_o} R_y$$

Posons $\frac{I_{ox}}{I_o} = \alpha_1$ et $\frac{I_{oy}}{I_o} = \alpha_2$, on a évidemment $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$

et

$$R(xy) = \alpha_1 R_x + \alpha_2 R_y$$

Six relations de ce type sont obtenues. Trois seulement suffisent pour déterminer R_x , R_y , R_z ; les trois autres permettent de confirmer les résultats.

Les pouvoirs réflecteurs cherchés sont obtenus point par point, à partir des pouvoirs réflecteurs mesurés, par des relations du type :

$$R_x = R(xz) + R(yx) - R(yz)$$

La Fig. II - 10 montre les variations du pouvoir réflecteur suivant les trois directions x , y et z entre 30 et 400 cm^{-1} . On peut constater par comparaison avec la Fig. II - 7, l'identité des bandes // à z , centrées sur 350 cm^{-1} , enregistrées sur notre spectromètre classique et sur le spectromètre par transformée de Fourier. Il en est de même pour la bande // à x vers 390 cm^{-1} , quoique nous soyons dans la zone limite d'utilisation de ce dernier appareil.

Fréquences en cm^{-1} et valeurs des maximums de pouvoir réflecteur sont reportées ci-dessous :

// x	// y	// z
-	-	154 (0,36)
-	175 (0,13)	-
190 (0,38)	-	-
-	-	212 (0,44)
-	-	350 (0,41)
395 (0,09)	-	-

2 - 3 - Résumé des premières observations.

— Les rayons restants apparaissent très polarisés, essentiellement dans la zone de fréquences comprises entre 30 et 1800 cm^{-1} .

— suivant une direction donnée de polarisation, le recouvrement des bandes entraîne une complexité et un élargissement des spectres, ne permettant pas, sans calcul, l'identification directe par simple comparaison avec les spectres de poudres.

Ce caractère est très accusé pour la zone de 3100 cm^{-1} (zone de fréquences bien connue due à l'eau de constitution) où les bandes se recouvrent et apparaissent dans les trois directions de polarisation, quoique nettement plus faibles parallèlement à x, mais toujours très élargies.

— Les fréquences de valence C - H vers 3000 cm^{-1} n'apparaissent pas nettement. Elles ne se manifesteraient éventuellement que

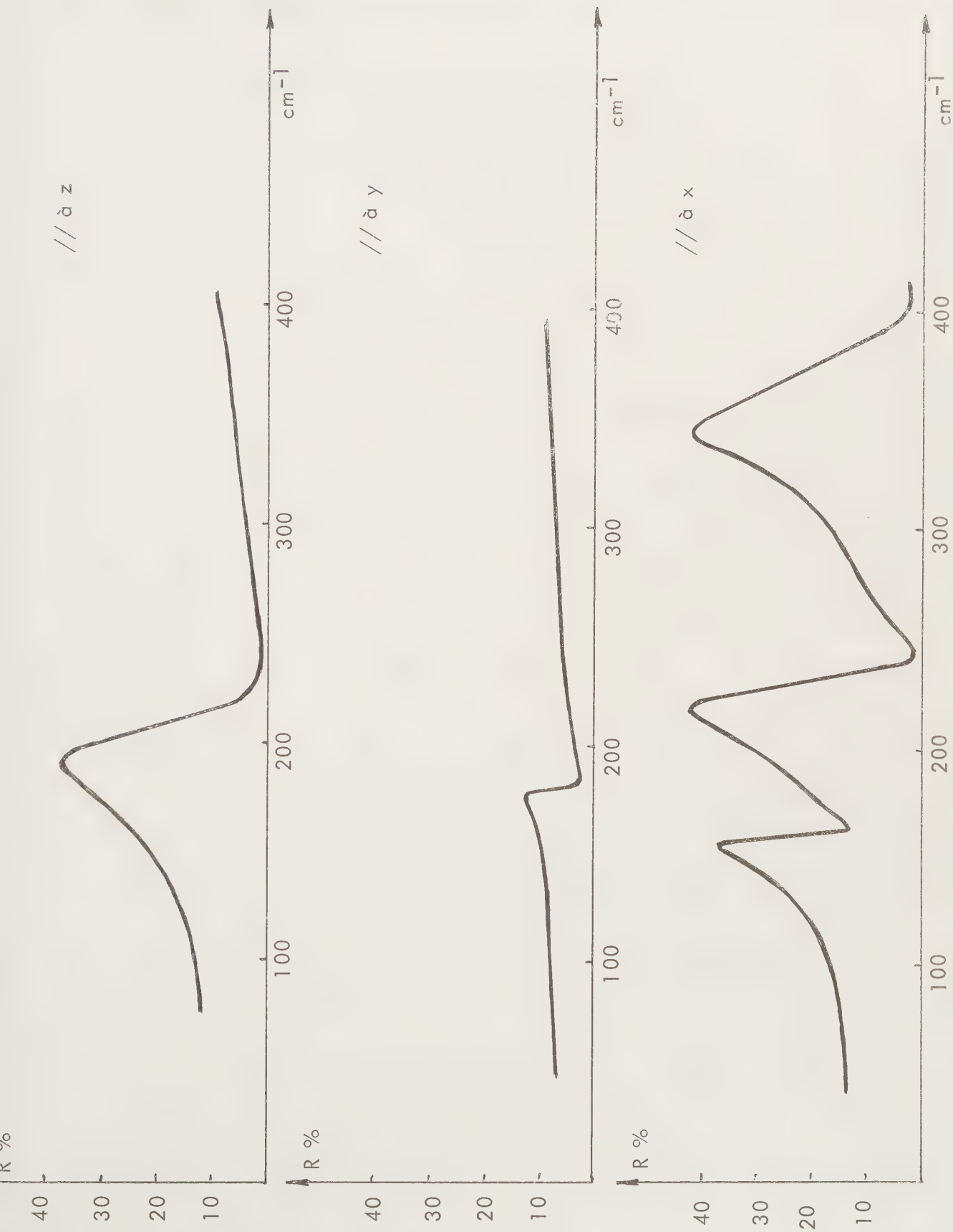


Fig 11 - 10. Spectre de reflexion du cristal . Zone de 20 à 400 cm⁻¹

par quelques changements de pente des bandes dues à l'eau.

Ainsi il nous est apparu la nécessité d'effectuer ces mêmes mesures à très basse température, afin d'essayer, par l'affinement des courbes, d'en séparer les composantes, et d'amplifier les bandes très faibles détectées.

3 - SPECTRE DE REFLEXION I.R. A BASSE TEMPERATURE.

3 - 1 - Montage (50)

Le polycryostat à trois fenêtres (construit par les établissements I.B.T.) est conçu pour les études optiques en transmission ou en réflexion aux très basses températures. Il est possible d'atteindre sur le porte-échantillon, au voisinage immédiat du cristal, une température de $5,7^{\circ} \text{K} \pm 0,1^{\circ} \text{K}$ et même de $2,9^{\circ} \text{K}$ en effectuant un pompage primaire sur le bain d'hélium. La mise en froid rapide (30 minutes pour passer de 200°K à 6°K) s'effectue grâce à une circulation d'hélium gazeux froid dans un serpentin autour de la queue porte-échantillon. Une résistance de chauffage enroulée autour du serpentin permet de faire varier la température du cristal.

Deux thermocouples (chromel - Au + 0,03 % Fe), permettent la détermination de la température du cristal par rapport à celle de la soudure placée sur le corps intérieur (vase à hélium) du cryostat. Selon le domaine de température, la sensibilité du pont de mesure de la f.e.m. du thermocouple peut être multipliée par 10, permet-

tant une détermination au $1/10$ de degré.

Afin de comparer dans les mêmes conditions le faisceau échantillon et le faisceau de référence, le cristal est fixé sur une moitié de la fenêtre porte-échantillon, l'autre moitié étant occupée par un miroir (mesures en réflexion) ou inoccupée (mesures en transmission). Le réglage optique s'effectue par orientation du cryostat dans son ensemble.

Le passage de l'un des faisceaux à l'autre s'effectue par une translation du cryostat, déterminée par la variation de rayon d'une came interchangeable, suivant le déplacement imposé (Fig. II - 11). La rotation de la came est assurée par un moteur frein, dont l'arrêt et le démarrage peuvent être commandés en synchronisme avec l'entraînement point par point du spectromètre par l'utilisation des galettes P_1 et P_{11} du programmeur (Fig. II - 12).

3 - 2 - Comportement du cristal dans le vide.

Le cristal étant monté à l'intérieur du cryostat se retrouve, avant la mise à froid, dans le vide d'isolement. Le contrôle du maintien du réglage du cristal est effectué durant toute la période préopératoire de mise en vide, en surveillant le changement éventuel d'un maximum de pouvoir réflecteur du cristal dans la zone de 3000 cm^{-1} .

Dès notre première expérience, nous avons constaté une disparition rapide des maximums de réflexion // à x , y et z à 3120 cm^{-1} , 3094 cm^{-1} et 3153 cm^{-1} , et une variation des courbes

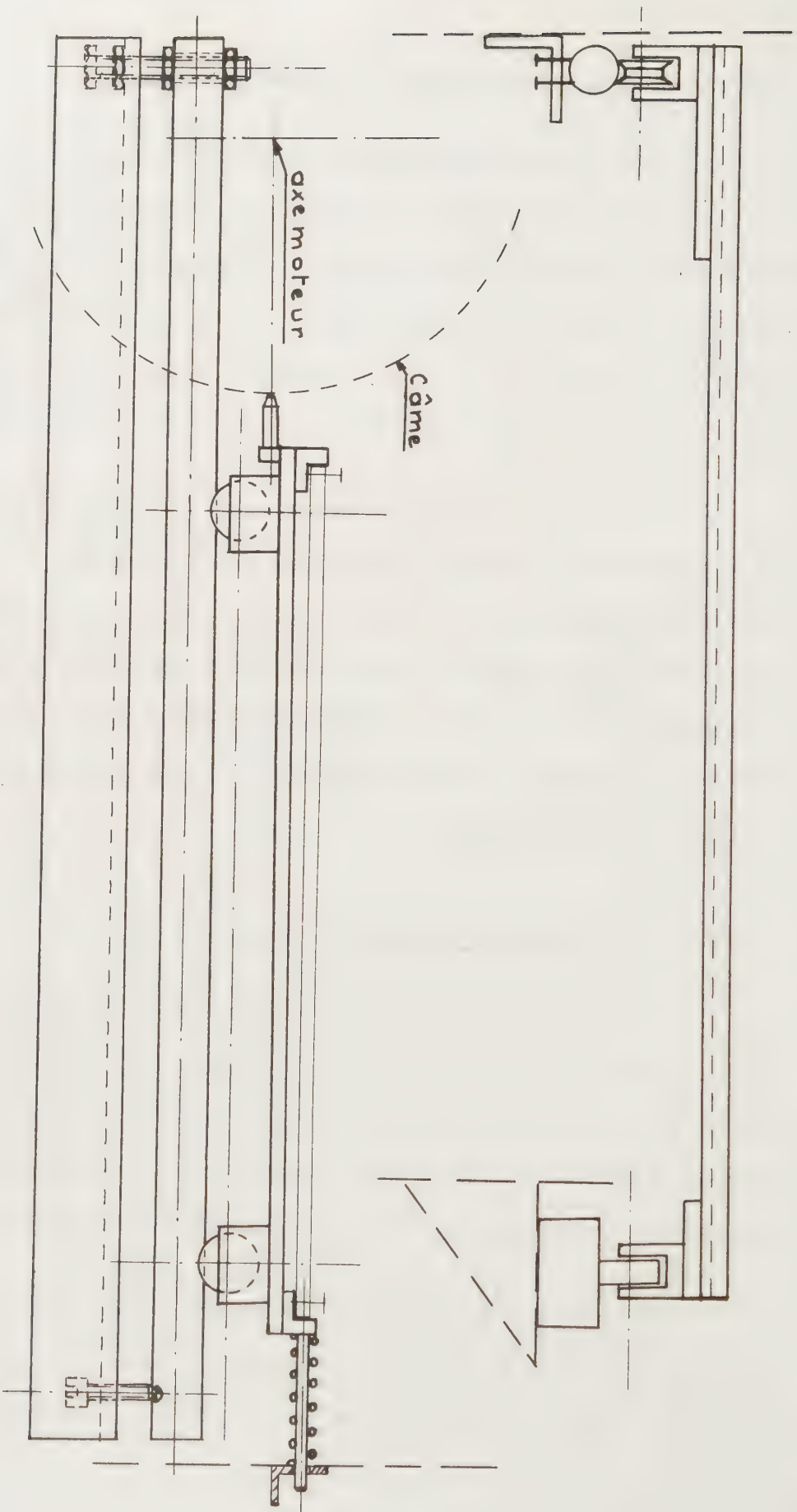


Fig. 11 - 11. Chemin de roulement et chariot du polycryostat

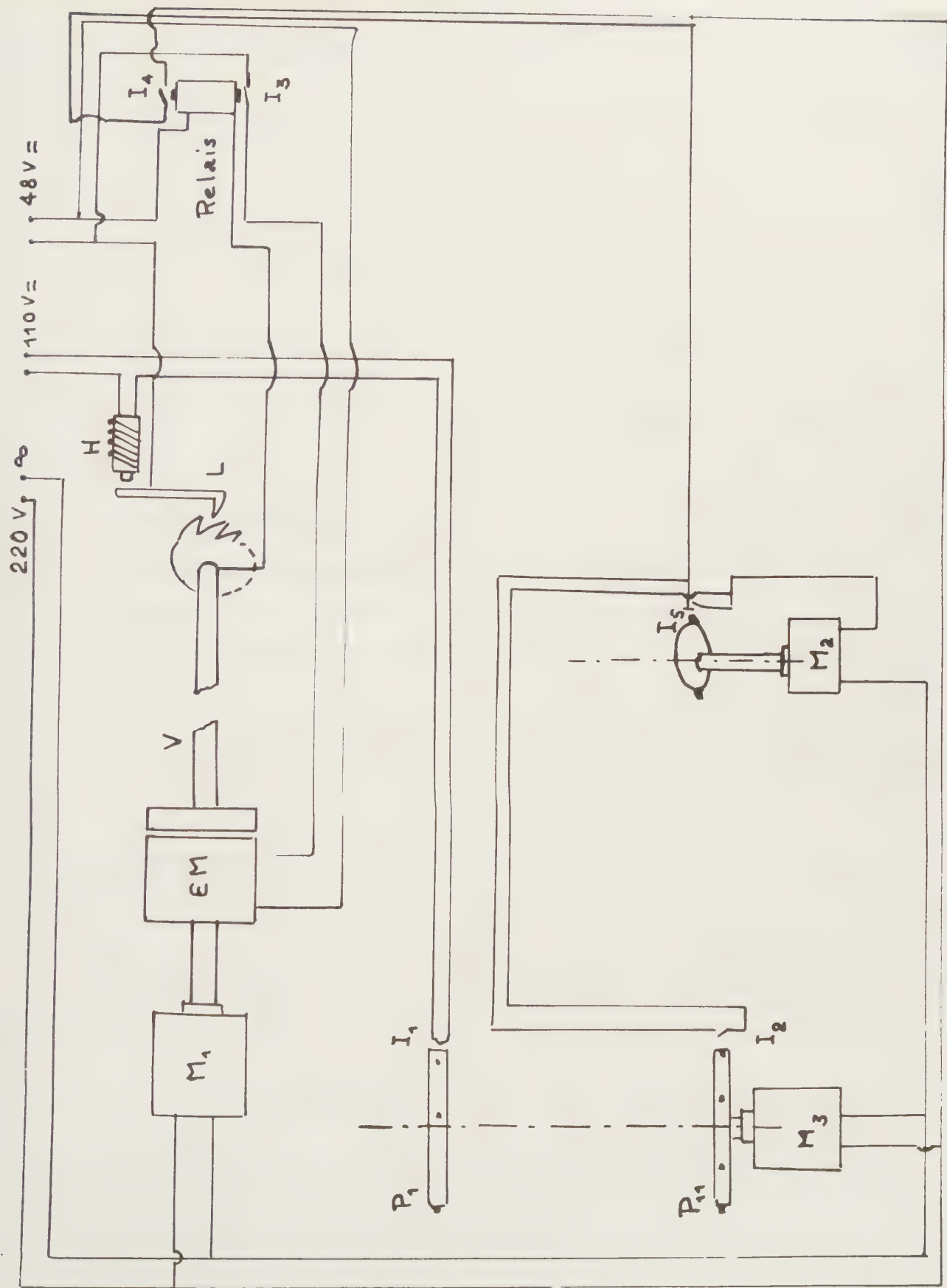


Fig. 11 - 12. Commande de l'entraînement discontinu en λ et du déplacement du disque tournant ou du cryostat

enregistrées avec le temps de pompage.

Ce phénomène d'altération rapide de la surface du cristal semble dû à une perte des molécules d'eau de constitution. Après plusieurs tentatives sans résultat de protection de la surface par le dépôt de vernis transparent, nous avons adopté la solution consistant à placer la lame à étudier et le miroir de référence dans une microcellule étanche en cuivre rouge fermée par joint torique et fenêtre en CaF_2 , KBr ou CsBr, (diamètre cellule 28 mm, épaisseur totale 10 mm). Afin d'éliminer les réflexions parasites sur les fenêtres cryostat et cellule, l'ensemble face réfléchissante du cristal-miroir de référence est incliné par rapport à ces fenêtres, grâce à une pièce métallique en biseau sur laquelle sont collés et préréglés optiquement cristal et miroir, à l'intérieur de la microcellule. Celle-ci est ensuite fixée par serrage sur le porte-échantillon du cryostat.

Pendant toute la durée du pompage sur le vide d'isolement, plus aucune variation du pouvoir réflecteur n'intervient. Après la mise en froid du cryostat, aucun givrage n'est constaté, ni sur le cristal, ni sur le miroir de référence pendant toute la durée d'enregistrement des spectres.

3 - 3 - Résultats

Dans ce premier ensemble d'expériences, nous désirions vérifier que le cristal conservait la même structure à très basse tempéra-

ture, et, dans cette éventualité, essayer de clarifier les spectres complexes obtenus à température ambiante.

Les Fig. II - 13 , II - 14 , et II - 15 , permettent de comparer les spectres de réflexion entre 300 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} obtenus aux températures de 6° K et 295° K

Ainsi, lorsque la température diminue, on constate que :

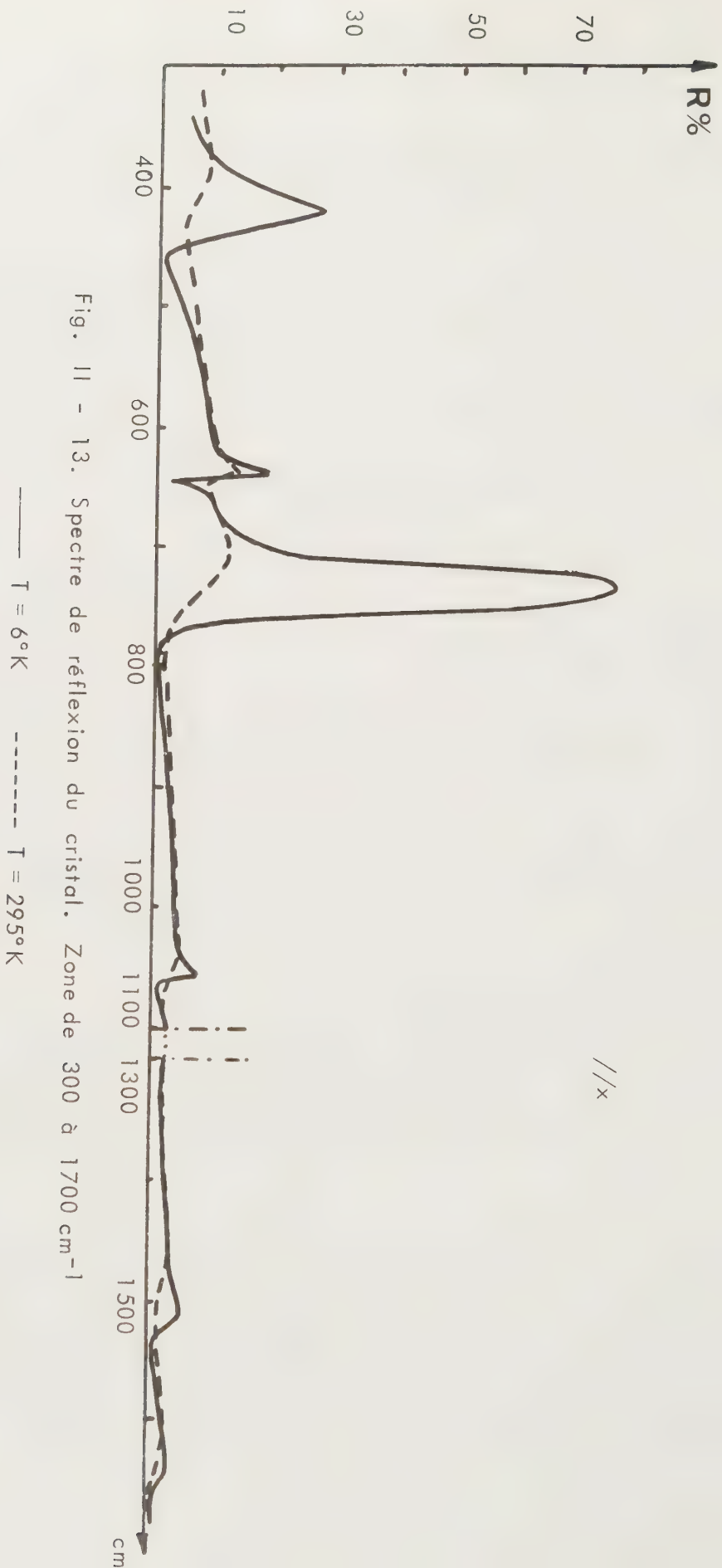
— l'allure générale du spectre n'est pas modifiée fondamentalement par des changements de direction ou de rapport de polarisation des bandes. En conséquence :

La structure du cristal se conserve à très basse température.

— Les bandes se sont en général affinées par une augmentation des maximums de réflexion, et une diminution des bords "basse fréquence", en particulier dans la région ($2800 - 3400\text{ cm}^{-1}$) des modes de valence des molécules d'eau.

— La position en fréquence des maximums de réflexion a varié, parfois faiblement, mais plus fortement pour les modes présumés des molécules d'eau.

— Des dédoublements de bandes sont apparus, en particulier vers 850 cm^{-1} (// à z) pour une bande attribuée à l'eau coordonnée, et dans la zone (1430 cm^{-1}) du mode de valence symétrique COO (// à y). Un épaulement prononcé se forme vers 520 cm^{-1} (// à y).



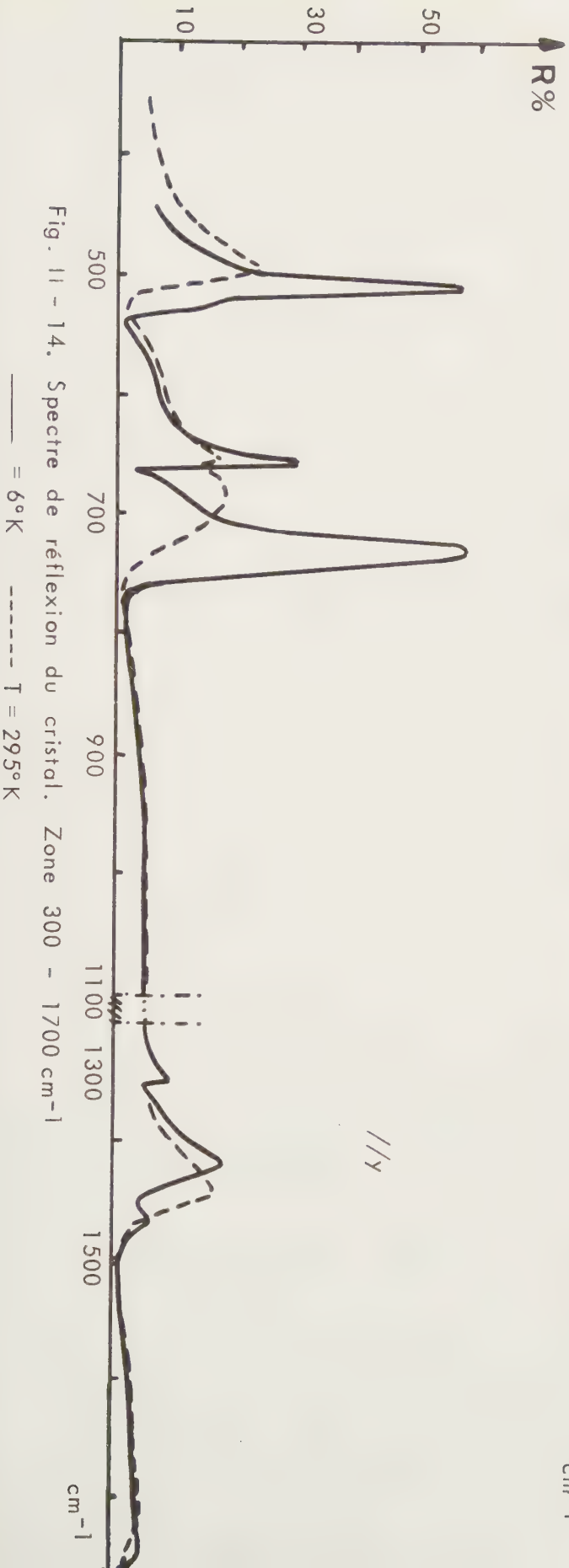
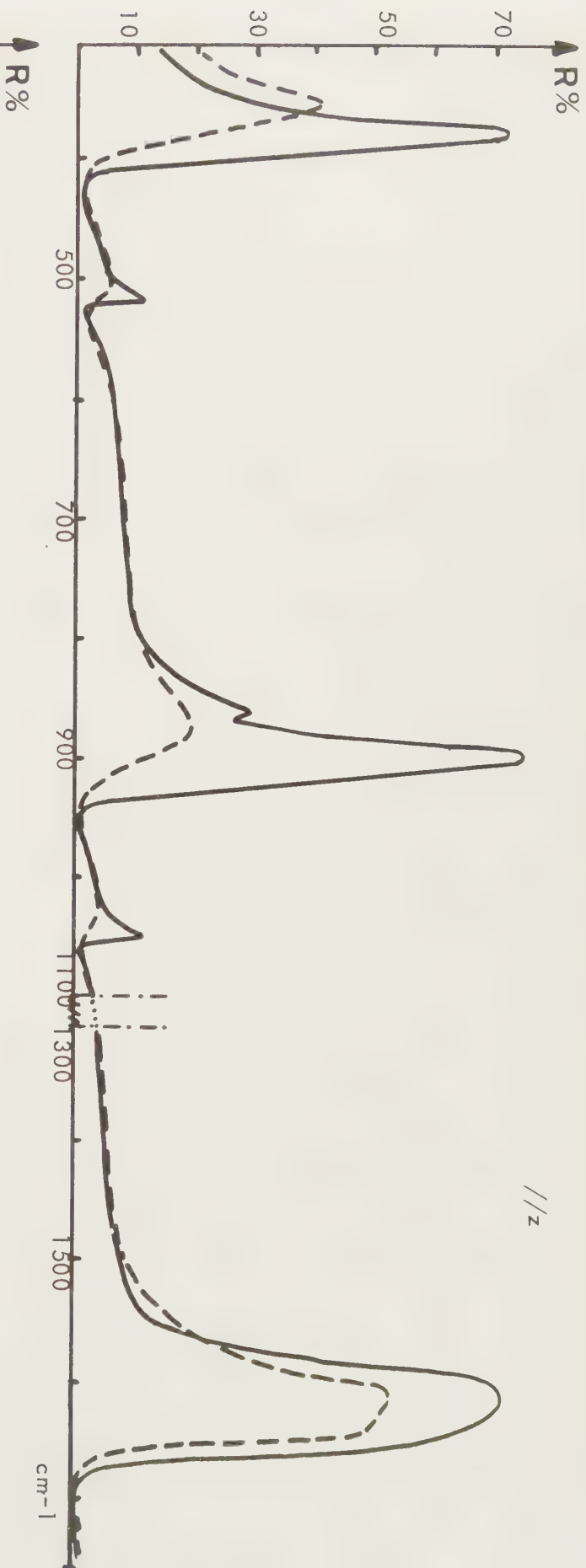


Fig. 11 - 14. Spectre de réflexion du cristal. Zone 300 - 1700 cm^{-1}

— = 6°K - - - - - $T = 295^\circ\text{K}$

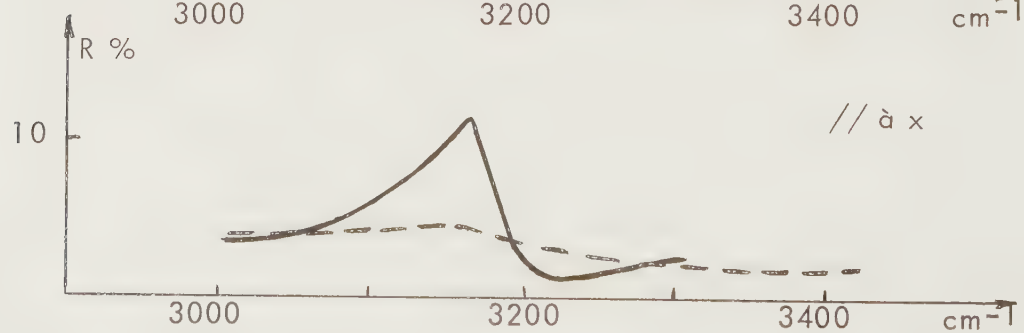
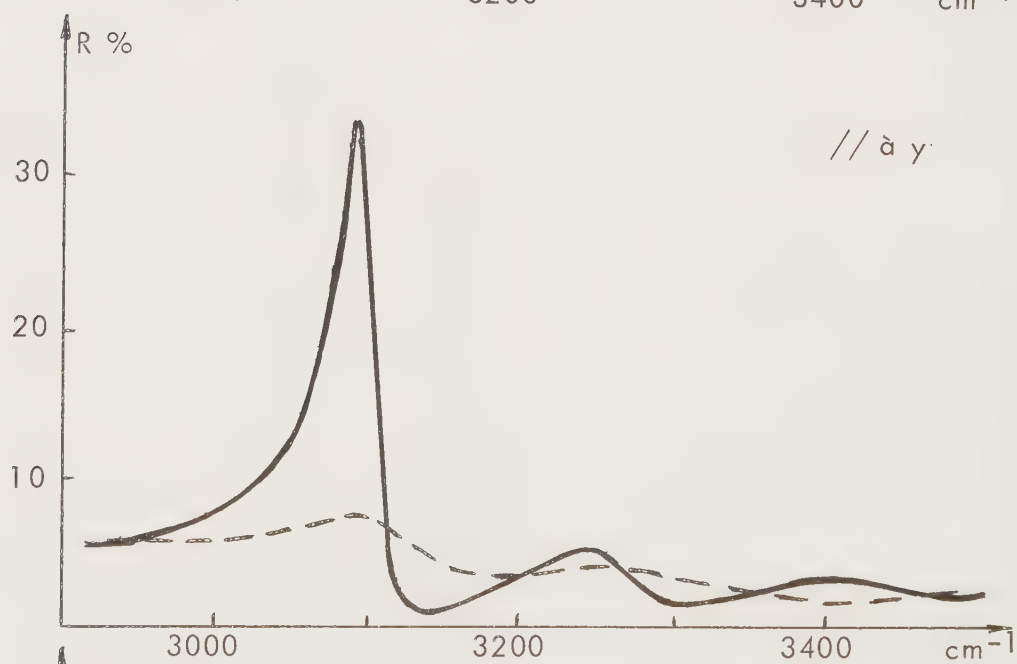
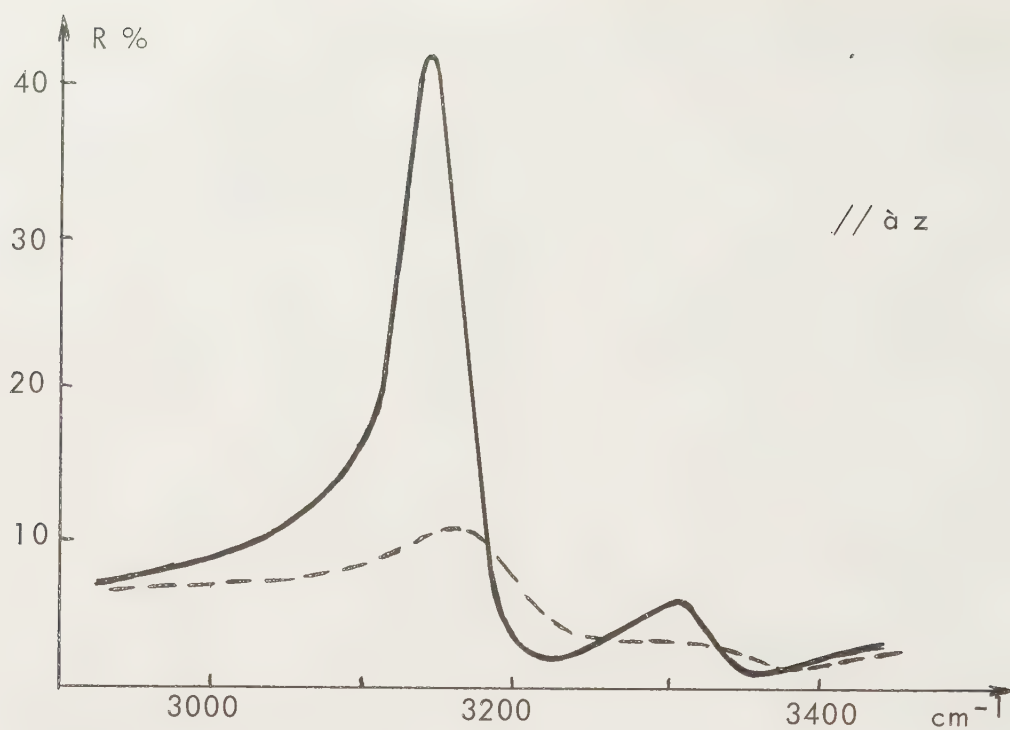


Fig. II - 15. Spectre de réflexion à deux températures .
 Zone de 3000 à 3500 cm^{-1}

$T = 6^\circ\text{K}$ - - - - - $T = 295^\circ\text{K}$

4 - SPECTRES DE TRANSMISSION I.R. (ZONE DES HARMONIQUES).

La fragilité du cristal ne nous a pas permis d'obtenir des lames d'épaisseur inférieure à 0,2 mm. Ces lames sont totalement absorbantes dans la zone des modes fondamentaux de vibration. L'étude en transmission en lumière polarisée a donc porté sur la zone de 4000 à 7000 cm^{-1} avec des lames orientées d'épaisseur 0,5 à 0,7 mm. Elle a été effectuée à deux températures 295° K et 83° K, afin de déterminer des déplacements éventuels en fréquence ou une structure fine des bandes.

A 295° K on remarque (Fig. II - 16 et II - 17) deux zones d'absorption forte dans les deux directions principales y et z autour de 4940 cm^{-1} et 6000 cm^{-1} . Autour de ces zones, des bandes plus faibles s'inscrivent sur un fond d'absorption, qui s'amplifie vers les basses fréquences dès 3800 cm^{-1} (début de la zone d'absorption fondamentale).

Le spectre à 83° K fait apparaître une structure fine de certaines bandes :

// x ∇ absorption		// y ∇ - cm ⁻¹		// z ∇ - cm ⁻¹	
295° K	83° K	295° K	83° K	295° K	83° K
-	-	6614	6580	-	-
-	-	6396	-	-	-
-	-	-	-	5820 ~	5975 ~
-	-	4938 ~	(5120 (4900 (4835	4890 ~	(4980 (4825 (4700 (4425 (4405
				4420	

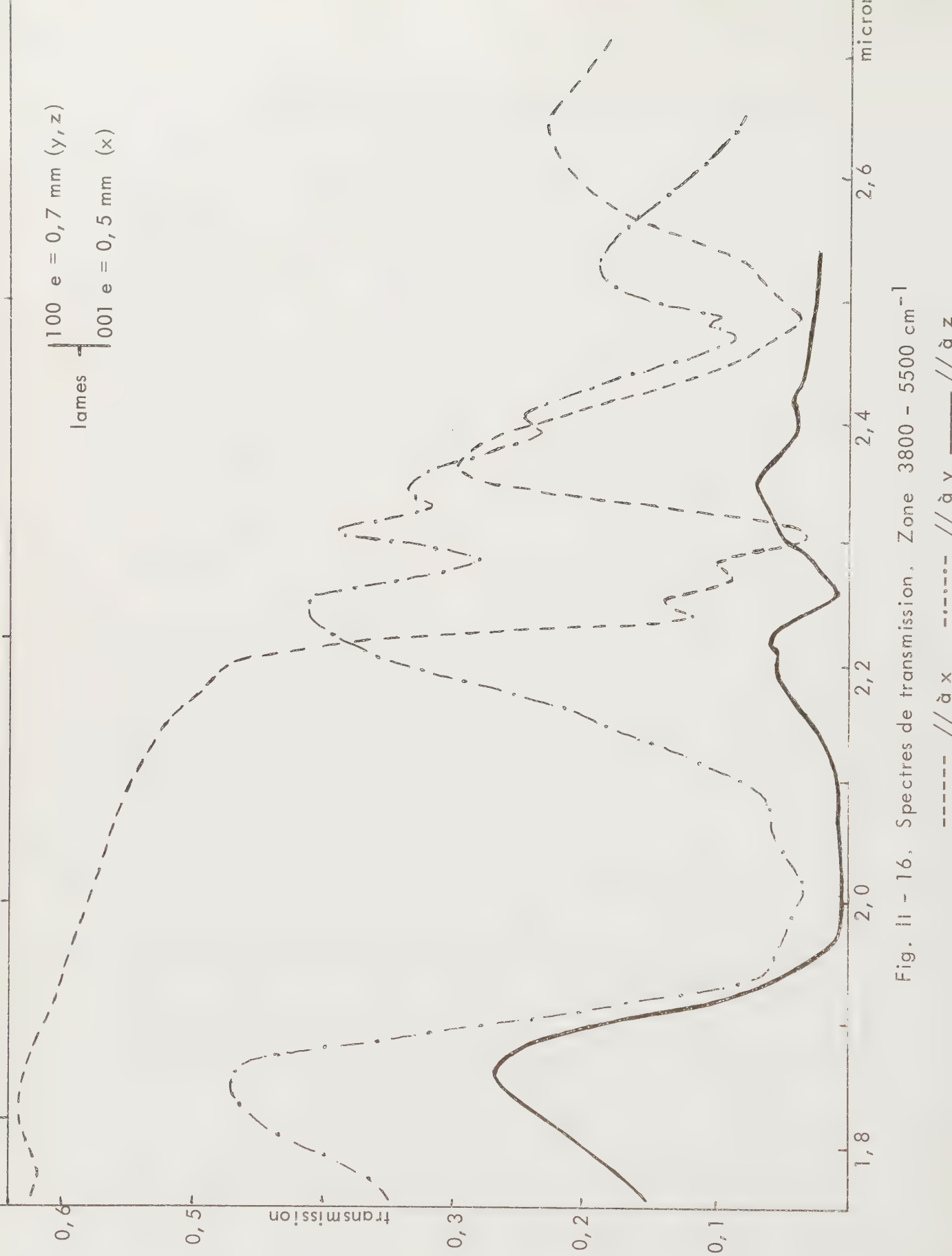


Fig. 11 - 16. Spectres de transmission. Zone 3800 - 5500 cm^{-1}

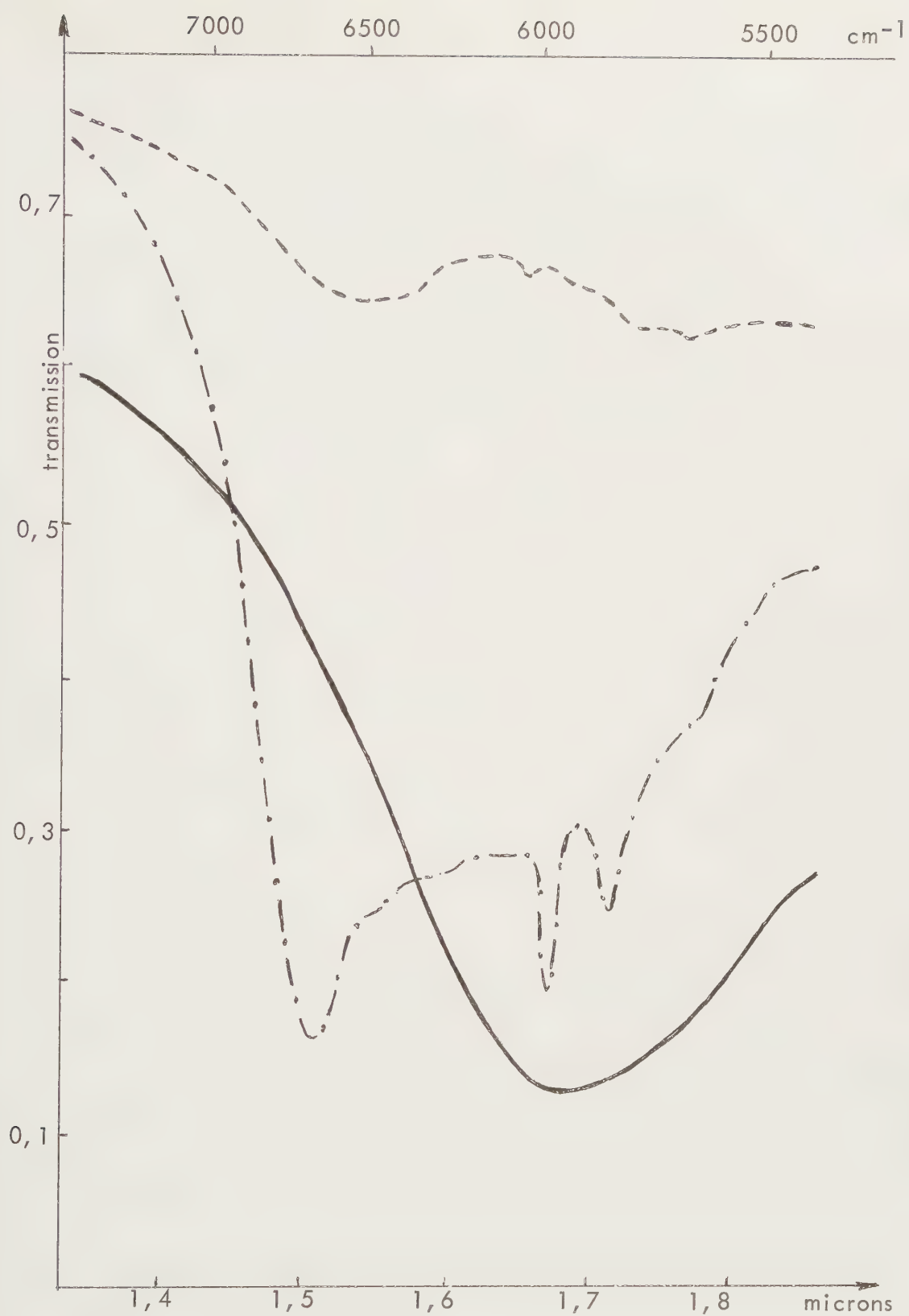


Fig. II - 17. Spectres de transmission. Zone de 5500 à 7500 cm^{-1}

----- // à x , -.-.-.-.- // à y , ——— // à z

Au-delà de 7500 cm^{-1} , plus aucune bande d'absorption n'est détectée, sur des lames d'épaisseur 1 mm.

Les bandes de combinaison, dont les fréquences sont fortement déplacées quand T varie, font certainement intervenir les molécules d'eau, car les déplacements des fondamentaux internes de ces molécules sont nettement plus importants que ceux des ions acétates.

C - ETUDE QUANTITATIVE DES SPECTRES DE REFLEXION INFRAROUGE

1 - RAPPELS THEORIQUES. (51)(52)

L'étude quantitative du spectre de réflexion, en vue d'obtenir les constantes optiques et des informations sur la dynamique du cristal, nous a amené à faire un choix parmi les théories existantes de la dispersion optique dans les cristaux ioniques.

Pour mieux situer ce problème, il nous semble utile de rappeler brièvement quelques notions fondamentales, du point de vue classique, de l'interaction du champ de rayonnement avec le milieu cristallin. Dans tout ce qui suit, qui est valable pour les seuls cristaux de symétrie au moins égale à celle du système orthorhombique, on considère que :

— la longueur d'onde du rayonnement, grande par rapport aux dimensions de la maille élémentaire, reste faible par rapport aux dimensions des échantillons.

— La propagation des ondes polarisée parallèlement à une direction $\alpha = x, y, z$ s'effectue normalement à une lame, plan de symétrie du cristal.

Les unités utilisées sont celles du système MKSA rationalisé.

1 - 1 - Polarisation des ondes.

Dans un milieu non magnétique, et compte tenu des limitations énoncées ci-dessus, la propagation d'une onde plane suivant la direction z , par exemple, dont le vecteur champ électrique dirigé suivant $c' = x$ ou y a la forme classique

$$\vec{E}_\alpha = E_{0\alpha}(\vec{K}) \exp. i(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{z}),$$

obéit aux équations de la théorie de Maxwell :

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\delta \vec{H}}{\delta t} ; \quad \nabla \times \vec{H} = \frac{\delta \vec{D}}{\delta t} + \vec{J} ; \quad \text{div } \vec{D} = \rho ; \quad \text{div } \vec{H} = 0$$

A ces équations s'ajoutent celles relatives au milieu de propagation :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \bar{\epsilon}(\nu) \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\vec{P} \text{ vecteur polarisation})$$

$$\vec{P} = \chi(\nu) \vec{E} = \epsilon_0 [\epsilon(\nu) - 1] \vec{E} \quad (\vec{D} \text{ vecteur induction électrique})$$

$$\vec{J} = \bar{\sigma}(\nu) \vec{E}$$

dans le cas d'un milieu anisotrope : constante diélectrique $\bar{\epsilon}(\nu)$, susceptibilité $\bar{\chi}(\nu)$, conductivité $\bar{\sigma}(\nu)$ sont des tenseurs de rang 2. Vu nos hypothèses de propagation, ceux-ci se diagonalisent, et pour la direction de polarisation α on aura :

$$\vec{D}_\alpha = \epsilon_{\alpha\alpha}(\nu) \vec{E}_\alpha \quad \vec{J}_\alpha = \sigma_{\alpha\alpha}(\nu) \vec{E}_\alpha$$

c'est-à-dire que $\vec{D}_\alpha$ et $\vec{J}_\alpha$ sont colinéaires à $\vec{E}_\alpha$.

De plus, pour rester dans les limites de notre problème, nous supposons qu'il n'y a pas de charges libres, ni d'effet de

conduction dans le corps étudié ($\rho = 0$, $\sigma(\nu) = 0$).

Pour un même vecteur $\vec{K}$ et pour chaque direction principale α , deux types d'ondes de polarisation peuvent être distingués :

— Ondes longitudinales

$$\vec{P} \text{ est parallèle à } \vec{K} \quad , \quad \vec{D} = 0 \quad \vec{E}_L = - \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad \bar{\epsilon}(\nu) = 0$$

— Ondes transversales

$$\vec{P} \text{ est perpendiculaire à } \vec{K} \quad , \quad \vec{E} = 0 \quad \bar{\epsilon}(\nu) = \frac{k^2(\nu) \cdot c^2}{\nu^2}$$

équation de dispersion du milieu.

1 - 2 - Définition.

Dans le cas général d'un milieu absorbant, le vecteur d'onde $\vec{K}$ est complexe :

$$\vec{K}(\nu) = \vec{K}'(\nu) - i \vec{K}''(\nu)$$

Le vecteur induction électrique caractérisant la vibration dans le milieu est :

$$\begin{aligned} \vec{D}_\alpha &= D_{\alpha\alpha}(\vec{K}) \exp. i \left[\nu t - (\vec{K}' - i \vec{K}'') \cdot \vec{z} \right] \\ &= D_{\alpha\alpha}(\vec{K}) \exp. (- \vec{K}'' \cdot \vec{r}) \cdot \exp. i (\nu t - \vec{K}' \cdot \vec{z}) \end{aligned}$$

la diminution de l'amplitude est exponentielle.

Constantes optiques

On a défini, l'indice de réfraction complexe $\bar{N}(\nu)$ du milieu

par :

$$\vec{N}(\nu)^2 = \vec{\epsilon}(\nu)$$

On en déduit les composantes des tenseurs indices de réfraction

$\vec{n}(\nu)$ et d'extinction $\vec{k}(\nu)$ du milieu, par :

$$\begin{aligned} n_{\alpha\alpha}^2(\nu) - k_{\alpha\alpha}^2(\nu) &= \epsilon'_{\alpha\alpha}(\nu) & n_{\alpha\alpha} &= \frac{[(\epsilon'_{\alpha\alpha})^2 + \epsilon''_{\alpha\alpha}^2]^{\frac{1}{2}} + \epsilon'_{\alpha\alpha}}{\sqrt{2}} \\ 2n_{\alpha\alpha}(\nu) \cdot k_{\alpha\alpha}(\nu) &= \epsilon''_{\alpha\alpha}(\nu) & k_{\alpha\alpha} &= \frac{[(\epsilon'_{\alpha\alpha})^2 + \epsilon''_{\alpha\alpha}^2]^{\frac{1}{2}} - \epsilon'_{\alpha\alpha}}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Remarque : Les composantes réelles et imaginaires du vecteur d'onde $\vec{K}$ peuvent s'exprimer en fonction de $\vec{n}(\nu)$ et $\vec{k}(\nu)$ par :

$$\vec{K}(\nu) = \frac{\nu}{c} \vec{n}(\nu) \cdot \vec{s} - i \cdot \frac{\nu}{c} \vec{k}(\nu) \vec{s}$$

$\vec{s}$ est le vecteur unitaire de la normale à l'onde.

Facteur de réflexion en incidence normale

$$R(\nu) = \frac{[\vec{n}(\nu) - 1]^2 + k^2(\nu)}{[\vec{n}(\nu) + 1]^2 + k^2(\nu)}, \quad \text{pour chaque direc-}$$

tion α (les indices α ont été omis pour alléger l'écriture), le coefficient de réflexion en amplitude étant :

$$\vec{p}(\nu) = \frac{E_R(\nu)}{E_o(\nu)} = \frac{1 - \vec{n}(\nu) + i k(\nu)}{1 + \vec{n}(\nu) - i k(\nu)} = -\sqrt{R(\nu)} \cdot e^{i\theta(\nu)}$$

Coefficient d'absorption

A partir du vecteur de Poynting de propagation de l'énergie, on déduit le coefficient d'absorption :

$$\alpha(\nu) = 2 |K''(\nu)| = 4\pi \cdot k(\nu) \cdot \nu$$

1 - 3 - Détermination des constantes optiques.

De nombreuses méthodes (53) ont été utilisées, nous ne rappellerons que les plus générales et applicables dans le cas des milieux anisotropes, c'est-à-dire faisant intervenir des mesures de pouvoir réflecteur en incidence normale.

1 - 3 - 1 - La détermination peut être directe à l'aide des relations d'inversion de KRAMERS-KRONIG (54)(55). Ces relations, qui ne nécessitent aucune hypothèse atomique sur la nature des oscillateurs dans le cristal, ont permis à ROBINSON (56) de déterminer le premier, à partir de la connaissance du pouvoir réflecteur $R(\nu)$, la variation du déphasage $\Theta(\nu)$ introduit par la réflexion, d'où $n(\nu)$ et $k(\nu)$; pour $\nu = \nu_1$:

$$\Theta(\nu_1) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{d \operatorname{Log} \sqrt{R}}{d\nu} \cdot \operatorname{Log} \left| \frac{\nu + \nu_1}{\nu - \nu_1} \right| d\nu$$

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R} \cdot \cos \Theta} \quad k = \frac{-2\sqrt{R} \cdot \sin \Theta}{1 + R - 2\sqrt{R} \cdot \cos \Theta}$$

Elles impliquent cependant une connaissance de ce pouvoir réflecteur sur un intervalle de fréquence théoriquement infini et une grande précision dans la détermination de ses valeurs minimums. Très souvent utilisées, elles ont amené de nombreux auteurs à proposer diverses approximations pour l'obtention des résultats corrects, en particulier (réf. de 56 à 60).

Personnellement, nous avons utilisé un programme de calcul pour I B M 360-40, établi par GALTIER (61), pour effectuer une comparaison des déterminations de $n(\nu)$ et $k(\nu)$, par cette méthode et par les formules classiques de la dispersion optique. Nous donnerons en particulier pour la direction z à $T = 295^\circ \text{ K}$, (Tableau II - 4) les valeurs de k_{Max} , obtenues dans les deux cas.

Une méthode, par dépôt d'une substance d'indice connu sur la surface du cristal, a permis à Mme VINCENT-GEISSE (62)(63) d'effectuer la détermination des constantes optiques de nombreuses substances, et est applicable aux corps anisotropes. Elle n'est cependant pas utilisable pour l'acétate de lithium dihydraté car elle impose une mise sous vide du cristal, ce qui entraîne dans ce cas l'altération immédiate de la surface.

1 - 3 - 2 - La détermination indirecte s'effectue à partir des théories de la dispersion optique.

Traitement classique de la dispersion - (64)(72) -

La constante diélectrique pour la direction de polarisation α a la valeur :

$$\epsilon_{\alpha\alpha}(\nu) = 1 + \frac{\vec{P}_{\alpha}}{\epsilon_0 \vec{E}_{\alpha}}$$

Le champ externe de l'onde électromagnétique transversale de longueur d'onde très grande ($K \simeq 0$) par rapport aux dimensions

de la cellule unitaire, ne peut interagir au 1er ordre qu'avec des ondes d'agitation thermique du cristal de même énergie et de même direction de polarisation, c'est-à-dire avec les modes normaux ($q \simeq 0$), modes transversaux optiques du centre de la zone de Brillouin (phénomène de résonance).

Champ électrique, polarisation, déplacements atomiques, coordonnées normales, moments dipolaires, ... ne dépendent donc que du facteur $\exp. (i \nu t)$, car les termes $\exp. i(\vec{K} \cdot \vec{z})$ et $\exp. i(\vec{q} \cdot \vec{z})$ sont égaux à 1.

La polarisation instantanée $\vec{P}_\alpha$ s'exprime ainsi linéairement en fonction des déplacements des ions, oscillateurs indépendants en vibrations forcées, sous l'action du champ moyen pour DRUDE (65), KETTELER (67), HELMHOLTZ (66) d'un champ effectif pour LORENTZ (68). Pour rapprocher théorie et expérience, il est toutefois nécessaire d'introduire une force d'amortissement due à un certain couplage des oscillateurs.

Deux types de formules sont obtenus suivant ces théories.

— pour KETTELER-HELMHOLTZ :

$$\sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha}(\nu) = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^N \frac{\Delta \epsilon_j \nu_j^2}{(\nu_j^2 - \nu^2) + i \gamma_j \nu_j \nu}$$

pour la direction α

$\Delta \epsilon_j$, ν_j , γ_j sont respectivement la contribution à la

constante diélectrique, la fréquence transversale optique de résonance, l'amortissement réduit du mode j considéré. $\Delta \epsilon_j$ et γ_j sont des nombres sans dimension. ϵ_{∞} est la constante diélectrique haute fréquence.

— pour LORENTZ :

$$\frac{\epsilon_{\alpha}(\nu) - 1}{1 + b_{\alpha} \cdot [\epsilon_{\alpha}(\nu) - 1]} = \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{1 + b_{\alpha} \cdot [\epsilon_{\infty} - 1]} + \sum_{j=1}^N \frac{C_j}{\nu_{oj}^2 - \nu^2 + i f_j \nu_j \nu}$$

b_{α} est un terme qui s'introduit dans l'expression du champ effectif $\vec{E}_{\text{eff.}} = \vec{E} + b_{\alpha} \cdot \vec{P}$, il dépend de la direction de polarisation. ν_{oj} est la fréquence principale de l'oscillateur, que l'on ne peut atteindre par l'expérience (69).

L'étude comparative de ces deux types de formules a été effectuée par de nombreux auteurs (40)(70 à 73). Il en résulte que celles-ci ne sont mathématiquement identiques que dans le cas d'un seul oscillateur. Physiquement, puisque la polarisation est une fonction linéaire des déplacements, le terme supplémentaire $b_{\alpha} \vec{P}$, introduit dans l'équation du mouvement des oscillateurs du fait du champ de LORENTZ, constitue une force résistante supplémentaire. Les constantes optiques déterminées à partir de l'un ou l'autre type de formules sont en très bon accord.

Il apparaît cependant que le problème de la détermination du champ effectif n'est pas totalement résolu, surtout dans le cas d'un milieu anisotrope contenant des dipôles non ponctuels. Sa validité

té est controversée déjà dans le cas de cristaux diatomiques de structure ZnS , où la charge ionique est plus ou moins localisée (74)(75) (76).

Conclusions : Les formules de type KETTELER-HELMHOLTZ sont les plus utilisées, en particulier (58)(59)(76 à 79) et donnent un très bon accord même dans le cas d'un grand nombre de termes, ce sont celles que nous avons retenues. Les constantes optiques s'expriment, à partir des $3j$ paramètres d'oscillateurs :

$$\varepsilon'(\nu) = n^2(\nu) - k^2(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_j \cdot \nu_j^2 (\nu_j^2 - \nu^2)}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + (\gamma_j \nu_j \nu)^2}$$

$$\varepsilon''(\nu) = 2n(\nu) \cdot k(\nu) = \sum_{j=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_j \cdot \nu_j^3 \cdot \gamma_j \cdot \nu}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + (\gamma_j \nu_j \nu)^2}$$

La constante diélectrique statique est :

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \Delta\varepsilon_j$$

elle a trois valeurs, une pour chaque direction x , y , ou z .

La fréquence de l'onde élastique transversale est alors

$\nu_T = \nu_j$ (69) et correspond au maximum de la fonction $n(\nu) \cdot k(\nu) \cdot \nu$ (58), en général très voisin si ce n'est confondu avec celui de la fonction $n(\nu) \cdot k(\nu)$.

La fréquence de l'onde élastique longitudinale ν_L correspondant à $\varepsilon(\nu) = 0$ peut être déduite, dans le cas d'un seul oscil-

lateur, de la relation de Lyddane Sachs Teller (81), obtenue facilement si l'amortissement $\gamma_j \ll v_{Tj}$:

$$\frac{v_L^2}{v_T^2} = \frac{\sum_s}{\sum_{\omega}}$$

car la résolution de $\sum(v) = 0$ se réduit à celle de $\sum'(v) = 0$.

Cette relation est généralisée aux cristaux ayant plus de deux atomes par maille par COCHRAN (82), et aux cristaux de symétrie au moins égale à celle du système orthorhombique par COCHRAN et COWLEY (83) :

$$\frac{G}{\prod_{n=1}^G} \frac{v_n(\alpha)_L^2}{v_n(\alpha)_T^2} = \frac{\sum_{s\alpha}}{\sum_{\omega\alpha}}$$

G atomes par maille, direction cristallographique $\alpha = x, y, z$.

$\sum_{s\alpha}$ et $\sum_{\omega\alpha}$ sont les composantes du tenseur diélectrique statique et du tenseur diélectrique haute fréquence pour la direction α .

Expérimentalement, lorsque les constantes optiques sont déterminées, et si on suppose toujours que $\gamma_j \ll v_{Tj}$ (84) les fréquences longitudinales optiques correspondent aux points où $n(v) = k(v)$.

1 - 4 - Limitations de la théorie classique.

Il apparaît que l'accord avec l'expérience est en général très bon, surtout dans le cas de bandes simples isolées (Fig. II - 18).

Par contre, s'il s'agit (Fig. II - 19)

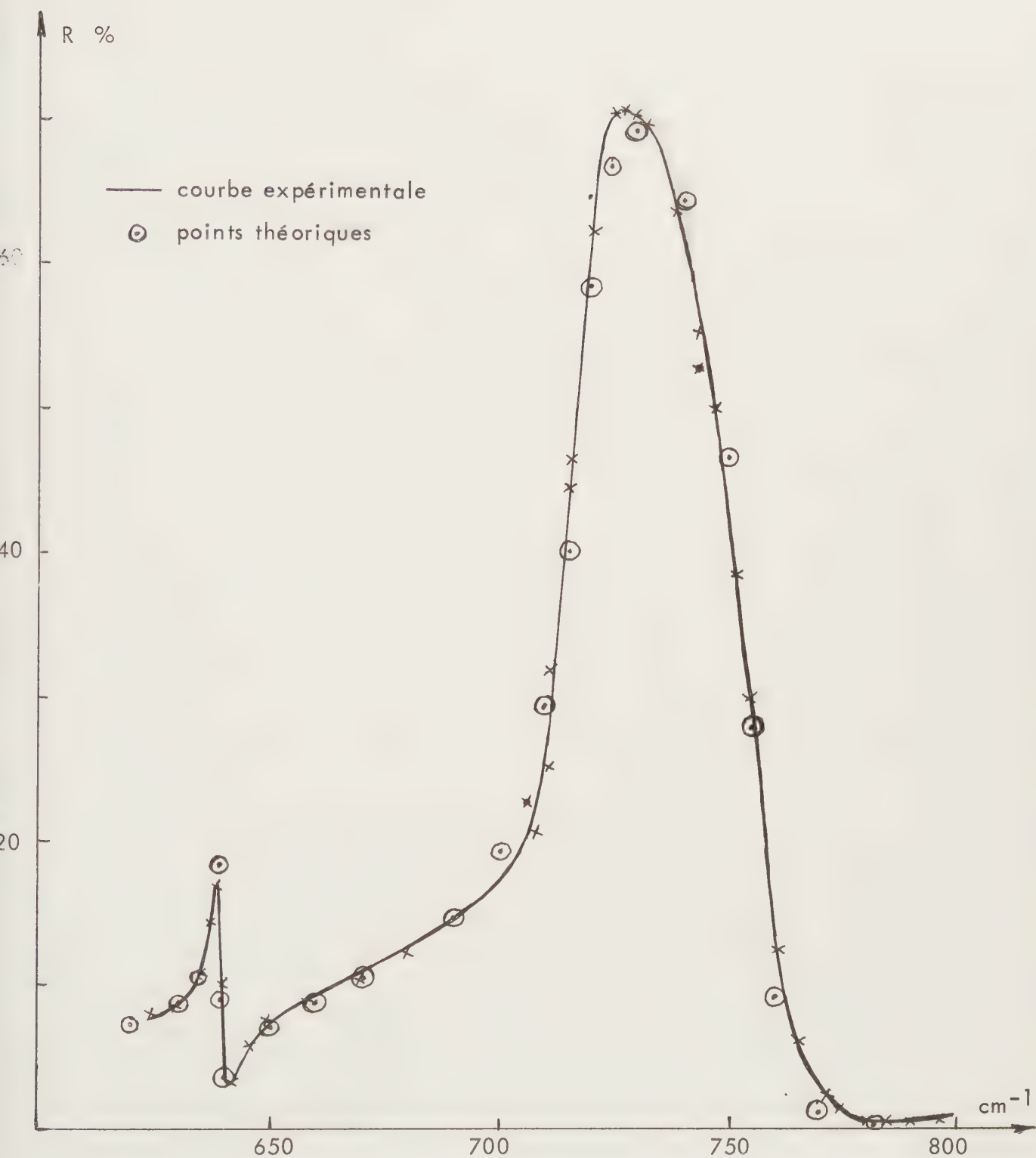


Fig. II - 18. Comparaison entre courbe expérimentale et théorique
 Zone de 600 à 800 cm^{-1} (Direction x) $T = 50^\circ\text{K}$

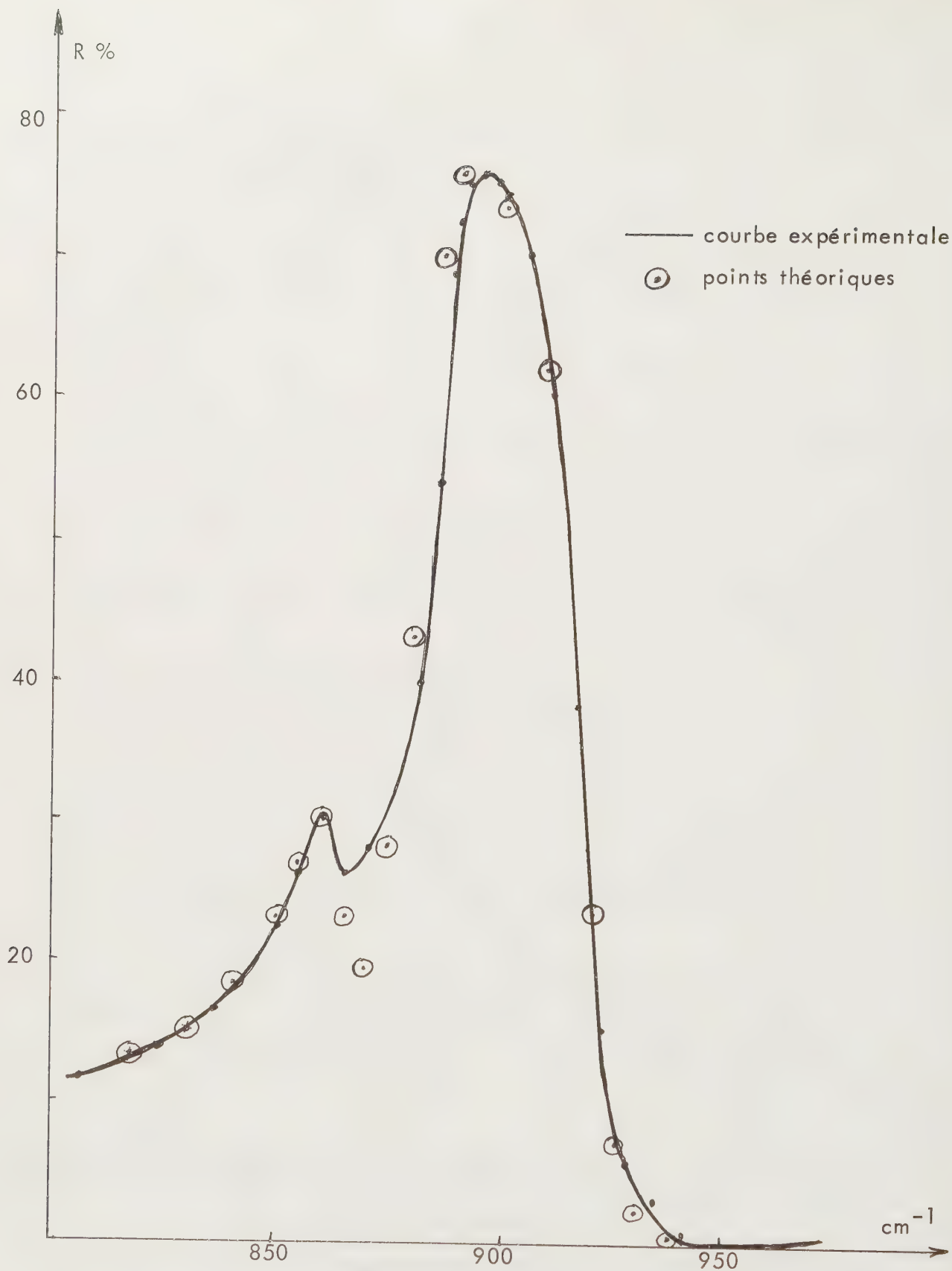


Fig. II - 19. Comparaison entre courbe expérimentale et théorique.
 Zone de 800 à 1000 cm^{-1} (Direction z) $T = 6^\circ\text{K}$

de bandes complexes, où il est nécessaire d'introduire plusieurs oscillateurs à des fréquences proches, la diminution de pouvoir réflecteur entre les deux maximums très proches est en général supérieure sur la courbe théorique. BARKER (77)(78) introduit un paramètre supplémentaire de couplage pour améliorer l'accord dans ce dernier cas.

De plus le fait, de tenir compte de l'anharmonicité mécanique par un terme d'amortissement indépendant de la fréquence, ne rend pas compte des absorptions secondaires que peut produire le couplage entre les modes. Les théories quantiques récentes (85 à 89) introduisent un amortissement fonction de la fréquence $\gamma(\nu)$ dont les maximums correspondent aux absorptions secondaires. Il est certain que ces absorptions faibles devant l'absorption principale influent peu sur la variation du pouvoir réflecteur. De telles formules n'ont d'autre part été établies que pour des cristaux beaucoup plus simples.

1 - 5 - Intégration des équations de dispersion - Choix des paramètres dans le cas classique. (KETTELER-HELMHOLTZ)

L'intégration des équations classiques de dispersion (90) montre que les paramètres d'une formule type KETTELER-HELMHOLTZ sont directement reliés au spectre d'absorption, en particulier dans l'hypothèse d'une bande assimilable à une courbe de LORENTZ (91)(72) (40) :

— ν_j est la fréquence d'absorption du mode j

— $\Delta \xi_j$ est proportionnelle à l'intensité de la bande d'absorption I par $I = \pi^2 \cdot (\Delta \xi_j) \cdot \nu_j^2 = \pi^2 \cdot A_j$

— γ_j est, pour des bandes de largeur suffisamment faible, ce qui est notre cas, proportionnel à la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption par : $(\Delta \nu_j)_{1/2} = \tau_j \cdot \nu_j = \Gamma_j$

Choix et ajustement des paramètres -

La détermination des paramètres à introduire dans le calcul a été effectuée en tenant compte des nombreux travaux publiés sur ce problème (58)(92 à 97) et plus particulièrement de ceux de DELOUPY (72) et VIERNE (40). Des relations obtenues par approximations, des formules empiriques ou des abaques permettent une évaluation des quantités

$$\xi_\infty, \nu_j, \Delta \xi_j, \tau_j$$

Parallèlement, la détermination directe de $n(\nu)$ et $k(\nu)$ par la méthode Kramers-Kronig, et l'étude de la fonction $2n(\nu) \cdot k(\nu) \cdot \nu$ nous ont aussi permis d'atteindre ces valeurs avec une bonne précision, surtout lorsque l'indice d'extinction $k(\nu)$ est important. En effet, (98) ;

— ν_j et Γ_j sont respectivement la fréquence du maximum et la largeur à mi-hauteur de la fonction $2nk\nu$ autour de $\nu = \nu_j$.

— $\Delta \xi_j$ est donnée par la relation :

$$\Delta \xi_j = \frac{2n(\nu_j) \cdot k(\nu_j) \cdot \Gamma_j}{\nu_j}$$

Pour la direction z (à $T = 295^\circ K$) , nous comparons dans le tableau II - 4 , les paramètres tirés de cette analyse à ceux qui ont donné le meilleur accord entre la courbe expérimentale et la courbe théorique calculée par la formule de KETTELER-HELMHOLTZ.

Les résultats sont concordants, et on peut dire que les deux méthodes vont de pair dans la détermination des paramètres Ketteler-Helmholtz, la première donnant une meilleure précision dans le cas des absorptions faibles.

Le calcul des rayons restants s'effectue alors à partir des fréquences les plus élevées, afin d'ajouter pas à pas les contributions $\Delta \Sigma_j$, à la constante diélectrique haute fréquence Σ_∞ , ajustée au cours des calculs, à partir d'une valeur approchée donnée par les mesures de pouvoir réflecteur dans la région de transparence.

Pour y et z : $\Sigma_\infty = 2,25 \pm 0,02$ Pour x : $\Sigma_\infty = 2,15 \pm 0,02$

Nous avons établi la programmation de ce calcul en FORTRAN IV pour IBM 360-40 (Appendice). Le tracé de la courbe théorique est effectué simultanément, ce qui permet une comparaison rapide avec la courbe expérimentale, en vue de l'ajustement des paramètres. Un programme d'ajustement automatique est en cours de réalisation.

Précision de détermination des paramètres -

Elle dépend essentiellement de la précision expérimentale de détermination de $R(\nu)$. Sur le maximum de réflexion, l'erreur relative est de l'ordre de 3 % ; sur le minimum de réflexion, elle est très

T A B L E A U II - 4

Comparaison des valeurs des paramètres obtenus par
 KRAMERS-KRONIG et KETTELER-HELMHOLTZ
 (Direction z , $T = 295^\circ \text{ K}$)

Kramers-Kronig			Ketteler-Helmholtz			Kr.-Kr.	Kett.-Hel
ν_j	$\Delta \xi_j \times 10^2$	$\Gamma_{j \text{ cm}^{-1}}$	ν_j	$\Delta \xi_j \times 10^2$	$\Gamma_{j \text{ cm}^{-1}}$	k_{Max}	k_{Max}
342	79	28	340	75	28	2,12	2,10
517	1,3	11	517	2,3	14,5	0,24	0,30
867	25	49	{ 845	13,3	80	-	-
			{ 863	13	37,5	1,14	1,19
1046	1,3	23	1045	1,5	23	0,20	0,26
1592	20	21	{ 1591	19	23	2,83	2,63
			{ 1620	0,3	16	-	-
3165	6,3	100	3165	6	100	0,65	0,62
3330	2,4	140	3330	1,9	135	0,23	0,24

supérieure et peut atteindre 50 %, surtout dans le cas des rayons forts.

Par contre la position du maximum de réflexion est très bien déterminée, vu la haute résolution de notre spectromètre.

Il s'ensuit que :

- v_j est déterminée à la précision de la largeur spectrale utilisée
- $\Delta \Sigma_j$ conditionnant, dans la majorité des cas, la hauteur du pic de réflexion, est déterminée avec une précision relative voisine de celle de $R_{Max.}$.
- σ_j , provoquant sur le maximum de réflexion de rayons moyens un effet du même ordre que $\Delta \Sigma_j$ mais en sens inverse, la précision de sa détermination est voisine de celle de $R_{Max.}$. Par contre l'imprécision sur σ_j croît fortement pour les rayons restants très intenses avec $R_{Max.} > 0,70$ (40)(60).

2 - RESULTATS RELATIFS A L'ACETATE DE LITHIUM DIHYDRATE (99).

Le tableau II - 5 regroupe les valeurs des paramètres donnant le meilleur accord avec les courbes expérimentales pour les trois directions principales x , y , z , à la température de 295° K. La zone étudiée s'étend de 20 cm^{-1} à 3600 cm^{-1} .

Le tableau II - 6 contient les valeurs de ces mêmes paramètres à une température de 6° K, mais la zone étudiée est moins étendue.

T A B L E A U I I - 5

Paramètres de dispersion à 295° K

// x			// y			// z		
ν_j cm ⁻¹	$\Delta \epsilon_j \times 10^2$	$\sigma_j \times 10^2$	ν_j cm ⁻¹	$\Delta \epsilon_j \times 10^2$	$\sigma_j \times 10^2$	ν_j cm ⁻¹	$\Delta \epsilon_j \times 10^2$	σ_j
182	10,0	13	176	8,4	3,5	152	61,5	5,
						210	93	7,
						340	75	8,
403	11,4	8,6	498	14,9	3			
			510	3	6			
638	1	0,6				517	2,3	2,
			655	3,7	1,5			
			686	21,2	6,4			
702	21,3	7,8				845	13,3	9,
						863	13	4,
1055	1,2	2,5				1045	1,5	2,
			1349	0,2	0,7			
			1432	6,8	2,2			
1462	0,7	2,7				1591	19	1,
1640	2,6	5,2				1620	0,3	1
			1732	2	4,5			
			2950	1,7	6			
3200	2,7	6,2	3120	3,2	3,2	3165	6	3,2
			3290	3,2	6,4	3330	1,9	4
$\epsilon_\infty = 2,15 \pm 0,02$ $\epsilon_\infty + \sum_j \Delta \epsilon_j = 3,62 \pm 0,04$			$\epsilon_\infty = 2,25 \pm 0,02$ $\epsilon_\infty + \sum_j \Delta \epsilon_j = 2,91 \pm 0,04$			$\epsilon_\infty = 2,25 \pm 0,02$ $\epsilon_\infty + \sum_j \Delta \epsilon_j = 5,14 \pm 0,06$		

TABLEAU II - 6

Paramètres de dispersion à 6° K

// x			// y			// z		
ν_j cm ⁻¹	$\Delta \epsilon_j \times 10^2$	$\sigma_j \times 10^2$	ν_j cm ⁻¹	$\Delta \epsilon_j \times 10^2$	$\sigma_j \times 10^2$	ν_j cm ⁻¹	$\Delta \epsilon_j \times 10^2$	$\sigma_j \times 10^2$
419	28,5	5,2	509	15,2	0,9	360	65	2,5
			521	2,9	2,7			
639	1	0,3				519	2,3	1
			656	4,9	0,8			
			722	16,1	1,2			
719	23,2	0,8						
						860	10	1,5
						882	15,8	0,5
						1048	1,45	0,7
1056	1,2	0,8	1352	0,2	0,2			
			1425	5,7	1,7			
			1465	2,1	2			
1512	0,7	1,3						
						1593	19	0,8
1650	1,5	2,4	1750	1,5	3			
3168	2,9	1,2	3087	3,4	0,5	3130	6,2	0,7
3300 (?)	0,9 (?)	2,4 (?)	3260	2,9	2,9	3315	1,7	1,6
			3400	0,8	2,5			
$\epsilon_\infty = 2,15 \pm 0,02$			$\epsilon_\infty = 2,25 \pm 0,02$			$\epsilon_\infty = 2,25 \pm 0,02$		

due ($300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), car nous ne disposons pas encore de cryostat sur le spectrophotomètre par transformée de Fourier.

Les Figures II - 20 a , b, c représentent la variation des constantes optiques $n(\nu)$ et $k(\nu)$, entre 300 et 3600 cm^{-1} aux deux températures précédentes. La variation de $n(\nu)$ et $k(\nu)$ pour les fréquences de 20 à 300 cm^{-1} à 295°K est reportée Fig. II - 21.

On remarquera que :

— à basse température, les courbes $k(\nu)$ sont très affinées. Les maximums de $n(\nu)$ et $k(\nu)$ sont déplacés vers les hautes fréquences, à l'exception de ceux correspondant aux modes influencés par les ponts H, qui se déplacent en sens inverse.

— Les valeurs maximums de $k(\nu)$ sont très amplifiées (Tableau II - 7). Il faut cependant accorder plus d'importance à l'allure des courbes qu'aux valeurs absolues de ces quantités, car la précision de détermination est difficile à évaluer (voir à ce sujet le tableau II - 4).

Constante diélectrique statique -

De l'analyse du spectre de réflexion de 20 à 3700 cm^{-1} , nous déduisons les valeurs de la constante diélectrique statique

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \sum_j \Delta\epsilon_j ,$$

à 295°K :- direction x

- direction y

- direction z

$$\epsilon_{sx} = 3,62 \pm 0,04$$

$$\epsilon_{sy} = 2,91 \pm 0,04$$

$$\epsilon_{sz} = 5,14 \pm 0,06$$

Les contributions $\Delta\epsilon_j$ les plus importantes se situent aux fréquences inférieures à 350 cm^{-1} . Ce sont celles des modes de

Fig. 11 - 20. α , Constantes Optiques : Direction x

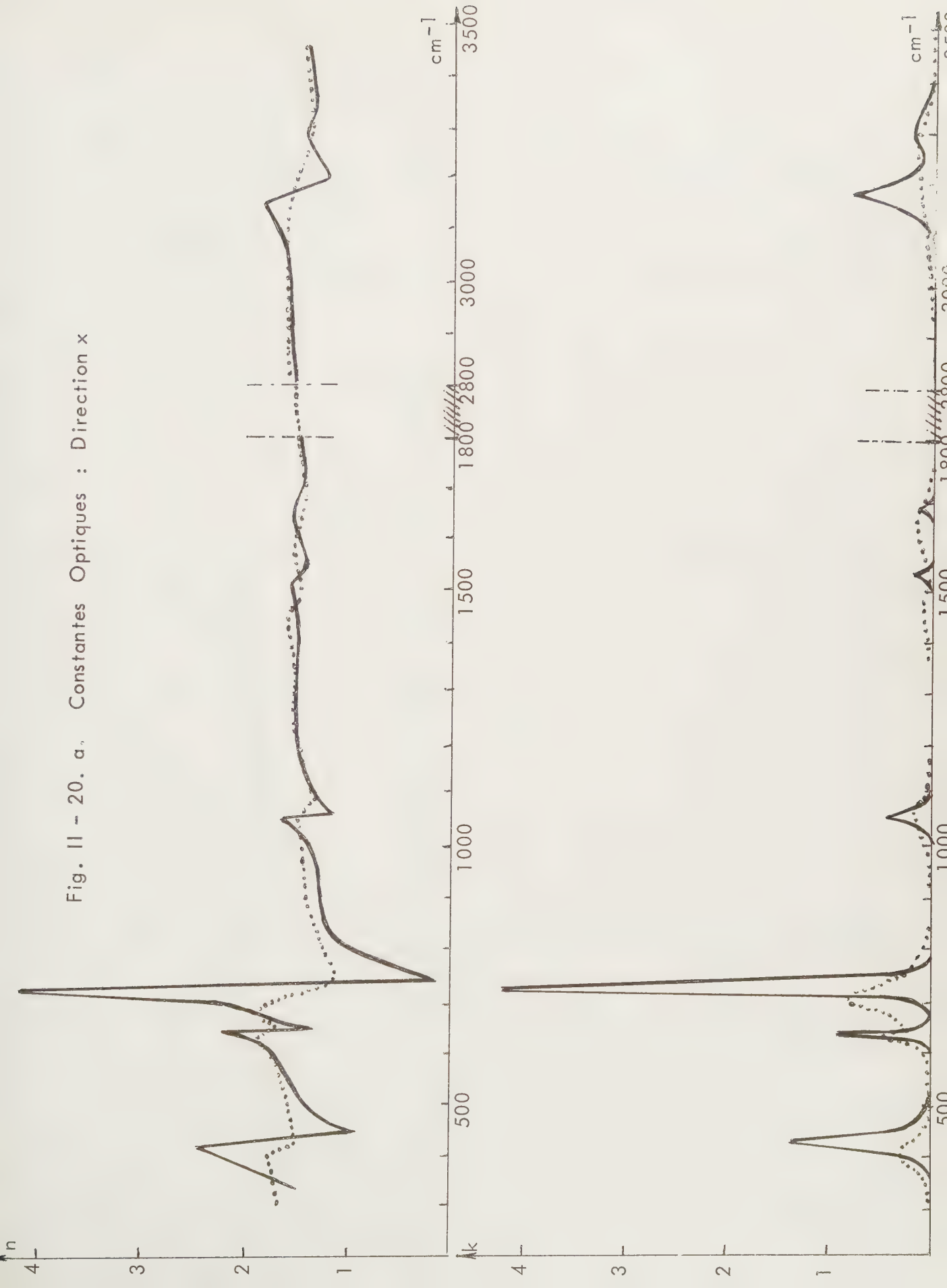


Fig. 11 - 20. b. Constantes Optiques : Direction γ



k



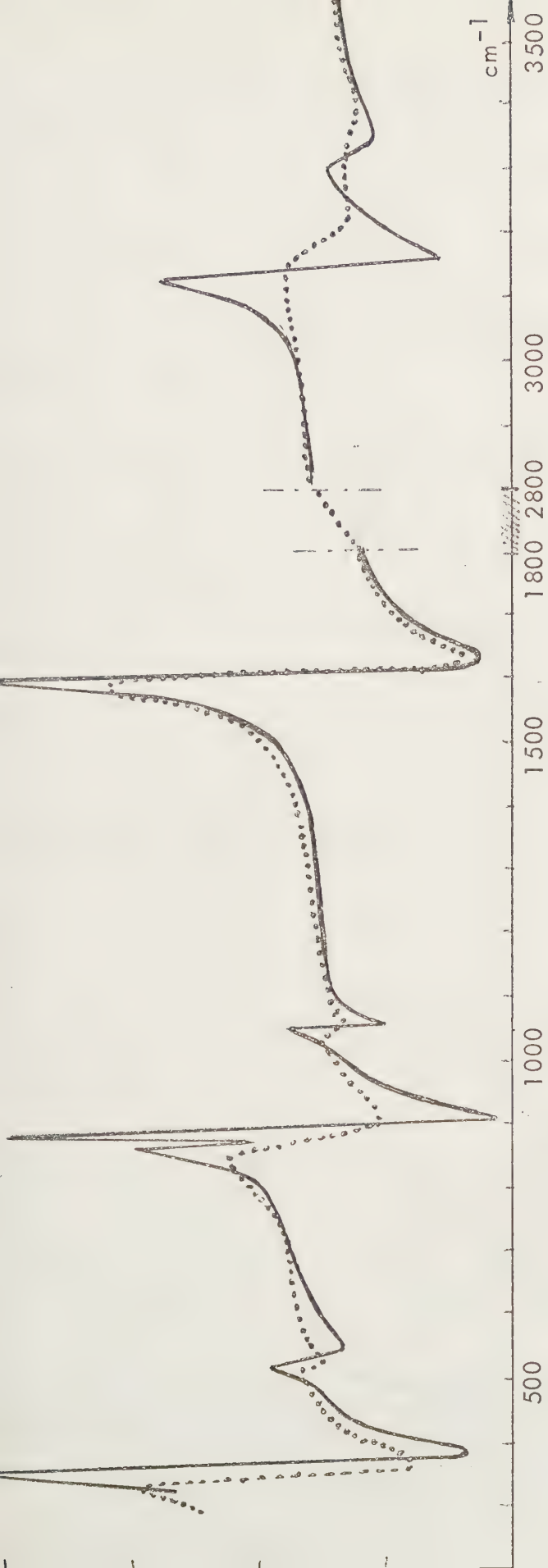
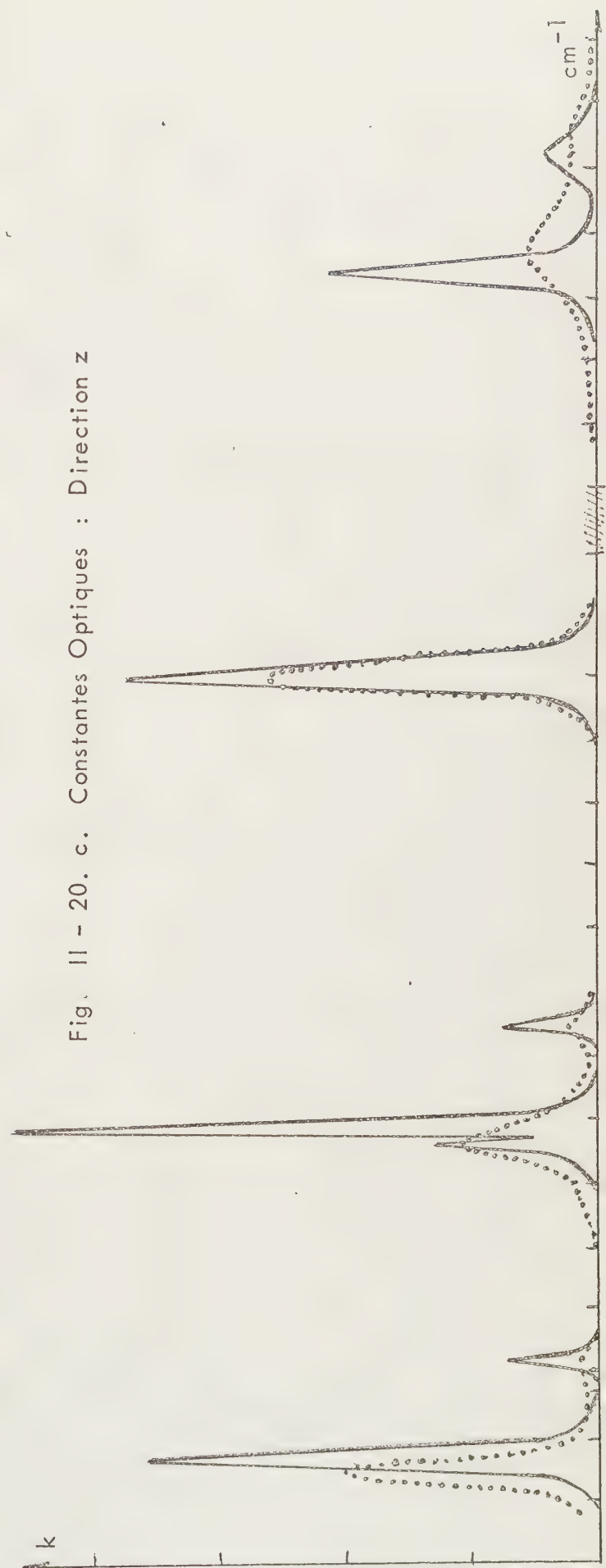


Fig. 11 - 20. c. Constantes Optiques : Direction z



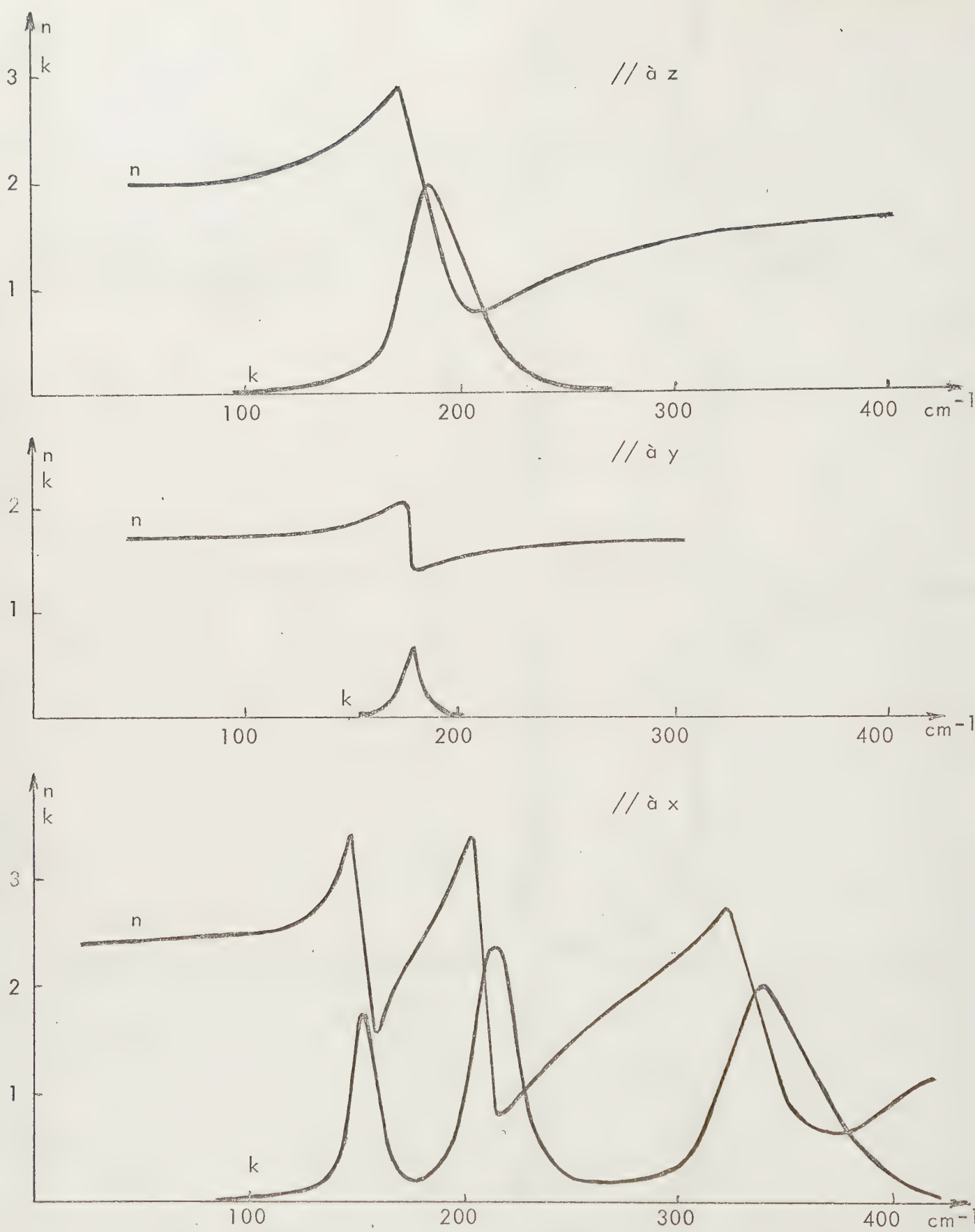


Fig. II - 21. Constantes Optiques. Zone de 20 à 400 cm^{-1} . $T = 295^\circ\text{K}$

TABLEAU II - 7

Fréquence en cm^{-1} et valeur des maximums de l'indice d'extinction $k(\nu)$ à 295° K et 6° K

//		//		//	
x	6° K	295° K	y	6° K	295° K
405 (0,40)	423 (1,40)	-	-	346 (2,10)	362 (3,80)
-	-	-	-	-	-
637 (0,58)	639 (0,95)	500 (1,30)	510 (3,0)	517 (0,30)	520 (0,73)
-	-	-	-	-	-
708 (0,85)	720 (4,2)	656 (0,90)	657 (1,54)	-	-
-	-	690 (1,05)	725 (2,7)	-	-
-	-	-	-	868 (1,20)	{ 860 (1,35) 883 (4,48)
1056 (0,17)	1057 (0,52)	-	-	1046 (0,26)	1050 (0,70)
-	-	1349 (0,12)	1352 (0,35)	-	-
-	-	1437 (0,96)	{ 1428 (0,97) 1466 (0,54)	-	-
1460 (0,10)	1515 (0,22)	-	-	-	-
-	-	-	-	1597 (2,6)	1596 (3,8)
1640 (0,17)	1650 (0,17)	-	-	-	-
3200 (0,16)	3172 (0,74)	3120 (0,38)	3090 (1,7)	3175 (0,62)	3135 (2,10)

réseau ou des modes de l'ion complexe formé par les liaisons métal-oxygène.

D - ETUDE RAMAN EN LUMIERE POLARISEE (SOURCE LASER) -

L'anisotropie de la diffusion, résultant de l'arrangement régulier des groupement (ions ou molécules) dans la maille cristalline, peut donner, en liaison avec la diffraction des rayons X et la spectrométrie I.R., des renseignements importants sur la structure.

Ceci nous a conduit à réaliser, en collaboration avec ABENOZA (100), le premier spectre Raman d'un monocristal d'acétate de lithium dihydraté en lumière polarisée, ainsi qu'une étude très rapide de la solution, en lumière non polarisée.

1 - MONTAGE

Le montage utilisé est un montage transversal classique (Fig. II - 22). Le faisceau incident vertical, provenant d'une source laser à argon ionisé C . S . F (excitatrice 4880 Å isolée par prisme sélecteur, puissance 30 mwatts), subit des réflexions multiples en incidence très voisine de la normale, et traverse ainsi plusieurs fois le cristal ou la solution. La direction de polarisation horizontale du

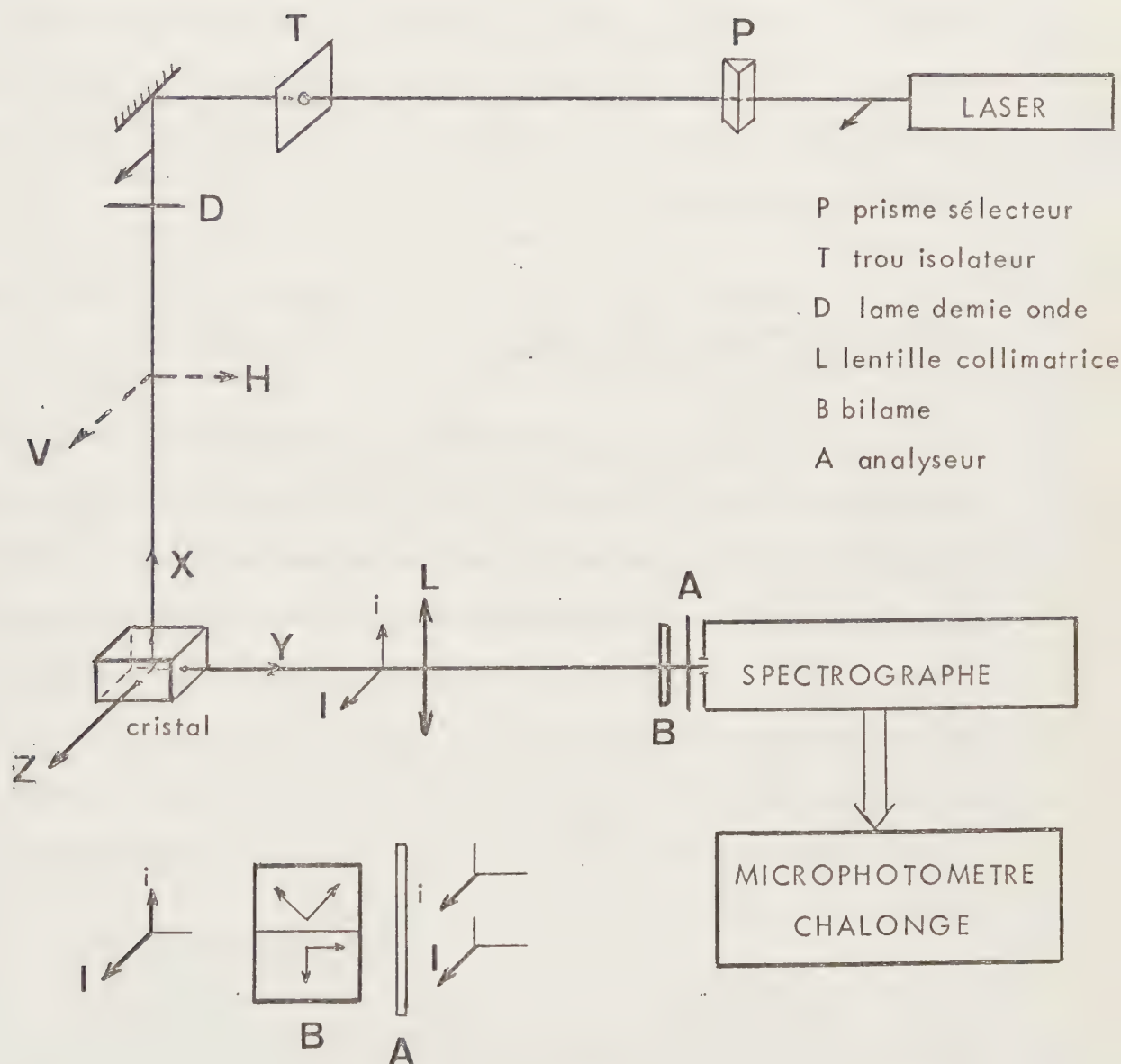


Fig. II - 22. Montage RAMAN (laser) transversal

faisceau est modifiée par la rotation de 45° d'une lame demie onde, afin que la vibration incidente sur le cristal soit orientée suivant OY (H) ou OZ (V). Le faisceau diffusé est décomposé en ses deux vibrations I et i par la double plage (lignes neutres tournées à 45° pour l'une des plages) d'une lame de mica demie onde pour $4880 \text{ \AA}$ (101) suivie d'un analyseur.

L'appareil dispersif est un spectrographe HUET à grande luminosité, type "Palais de la Découverte" (ouverture $f/4,7$).

Les spectres sont enregistrés sur plaque KODAK 103 aD. L'étalonnage des plaques en longueur d'onde est effectué par enregistrement d'un spectre du Fer, surimpressionné par un spectre du Néon. Les raies Raman sont repérées par rapport aux raies du Néon surimpressionnées sur chaque cliché. L'étalonnage des plaques en intensité est obtenu par la méthode classique d'une série de clichés, de luminations différentes et connues, obtenus à temps de pose constant et éclairage variable par l'utilisation d'écrans neutres d'opacité définie. Le dépouillement des spectres est fait au microphotomètre. Chalonge.

Le monocristal a été taillé en parallélépipèdes de $10 \times 12 \times 14 \text{ mm}$ parallèlement aux directions cristallographiques x, y, z. Il est immergé dans le Xylène afin de diminuer la lumière parasite et d'éviter son altération par déshydratation.

2 - PRECISION DES MESURES.

Le pouvoir séparateur théorique de l'appareil est de l'ordre

de 22000 à 4358 Å , soit $\Delta \lambda = 0,2 \text{ Å}$ et $\Delta \nu = 1 \text{ cm}^{-1}$.

La dispersion linéaire est telle que :

— vers 4900 Å	100 Å	couvre 3,4 mm	soit 29 Å/mm
— vers 5100 Å	100 Å	couvre 2,9 mm	soit 34 Å/mm
— vers 5700 Å	100 Å	couvre 2 mm	soit 50 Å/mm

La largeur de fente du spectrographe a été choisie égale à 90 μ , ce qui correspond à une largeur théorique d'image de 62 μ , la limite de séparation de deux raies de longueurs d'onde voisines sera égale à : 1,80 Å à 4900 Å , 2 Å à 5100 Å , 3,1 Å à 5700 Å. La précision due au micro-photomètre est supérieure à celle du spectrographe. Ainsi la précision en fréquence du pointé des raies, conditionnée par ce dernier, sera de :

$$\Delta \nu \simeq 7 \text{ cm}^{-1} \quad \text{à} \quad 4900 \text{ Å} \text{ et } 5100 \text{ Å}$$

$$\Delta \nu \simeq 10 \text{ cm}^{-1} \quad \text{à} \quad 5700 \text{ Å}$$

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Pour étudier complètement un cristal par diffusion, 24 spectres sont en général nécessaires. Ce nombre est réduit à douze pour un cristal de symétrie orthorhombique, les facteurs de dépolarisation étant nuls ou ∞ . Les 24 clichés correspondant aux six cas d'orientation possibles du monocristal en montage transversal ont été cependant obtenus, pour permettre des vérifications. Chaque cliché a nécessité une pose de 1 h 30 mn environ. L'absence d'un fond continu d'émission au

voisinage de la raie laser a permis des déterminations de fréquences de raies jusqu'à 35 cm^{-1} .

Le spectre de la solution saturée à 30°C , pris en lumière non polarisée, n'a nécessité qu'un temps de pose de 45 mn.

Les six cas d'orientations du trièdre Oxyz lié au cristal par rapport au trièdre fixe OXYZ, auxquels s'ajoutent les deux directions de polarisation possibles du faisceau incident, permettent par la mesure des intensités Raman, de déterminer les valeurs des carrés des éléments du tenseur de polarisabilité dérivé lié au trièdre cristallin Oxyz d'une raie de fréquence donnée, et précisent son type de symétrie dans le cristal.

CAS	Inten- sité diffu- sée	Rayonnement in- cident		CAS	Inten- sité diffu- sée	Rayonnement in- cident	
		H	V			H	V
1 XYZ zxy	i	α_{xz}^2	α_{yz}^2	4 XYZ yzx	i	α_{yz}^2	α_{xy}^2
	I	α_{xy}^2	α_{yy}^2		I	α_{xz}^2	α_{xx}^2
2 XYZ zyx	i	α_{yz}^2	α_{xz}^2	5 XYZ xyz	i	α_{xy}^2	α_{xz}^2
	I	α_{xy}^2	α_{xx}^2		I	α_{yz}^2	α_{zz}^2
3 XYZ xzy	i	α_{xz}^2	α_{xy}^2	6 XYZ yxz	i	α_{xy}^2	α_{yz}^2
	I	α_{yz}^2	α_{yy}^2		I	α_{xz}^2	α_{zz}^2

A partir des éléments α_{ij} attribués à un type donné de vibration d'un motif, il est possible de calculer les cosinus direc-

teurs fixant l'orientation de celui-ci dans la maille.

Ainsi donc, pour une même oscillation fondamentale du groupement acétate isolé, il importe de déterminer les α_{ij} correspondants aux oscillations créées dans le cristal. Or il s'avère, à l'examen des spectres que, pour l'un des deux modes attendus dans le cristal à partir de cette oscillation, l'élément α_{ij} est nul.

La détermination des valeurs relatives des différents α_{ij} dans le cristal est donc immédiate, et l'orientation du groupement ne nécessite plus qu'une analyse par la théorie des groupes plus restrictive encore, vu sa position sur un site de haute symétrie.

Une seule exception se manifeste pour un ensemble de raies situées autour de 2980 cm^{-1} . Pour ces modes qui paraissent, d'après nos études précédentes en I.R., être issus d'une vibration de valence (CH), seul α_{xy} semble nul.

Pour les molécules d'eau, les attributions sont plus délicates et les intensités difficiles à déterminer, vu le fond continu important. C'est ainsi, que nous nous sommes contentés de notations littérales classiques pour donner quelques indications sur les intensités relatives des raies de fréquences différentes, ces intensités n'apportant aucun renseignement complémentaire sur la structure.

Nous avons rassemblé dans le tableau II - 8, toutes les fréquences observées, par élément α_{ij} .

T A B L E A U I I - 8

Fréquences RAMAN en cm⁻¹

SOLUTION	C R I S T A L						
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}	
200 (?) 284 ~ 356 384	-	174 m	-	48 tf 69 TF 101 tf 133 m	39 tf 57 m 69 m 105 TF 172 m	39 tf 48 tf 63 m 151 m 217 m	<u>Fréquences</u> réseau pont hydrogène liaison Li - O
410 f 621 mf 657 m 866 tf 931 TF 1354 m 1424 TF 1436 TF 1592 tf 1672 tf 2126 tf 2418 tf 2785 tf 2865 tf 2945 F 2980 f 3040 f	- - 1357 tf - - - 2952 TF	676 TF 938 TF 1362 m - 2778 f - 2962 TF	- 942 TF 1364 TF 1452 TF - 2867 tf 2964 TF	620 tf 2978 f	 2957 m	 2960 m 3060 m	<u>Fréquences</u> internes ions acétates
3100 tf 3154 tf	3145 tf -	3138 F 3280 f 2770 - - 3490	3141 TF - 3326 tf 2870 - - 3500	 3230 f 2900 - - 3300	3128 m	3163 TF 3290 f 2840 - - 3410	<u>Fréquences</u> internes molécules d'eau Fond continu

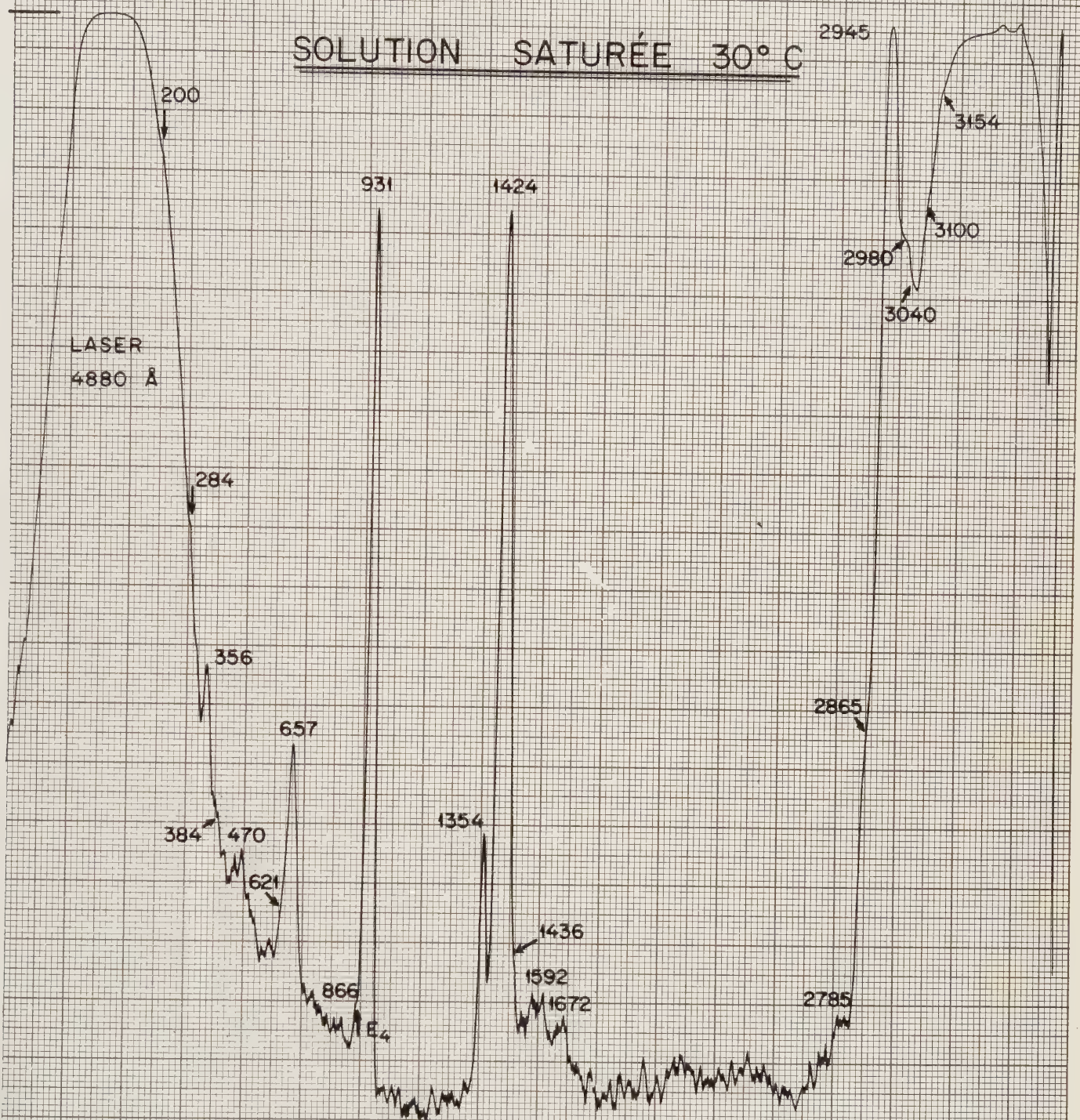


FIG. 11 - 23. ENREGISTREMENT DU SPECTRE RAMAN DE LA SOLUTION SATURÉE

SPECTRE RAMAN DU



CAS 6 V - I

Laser 4880 Å , 30 mwatts

Pose : 1^{re} 30

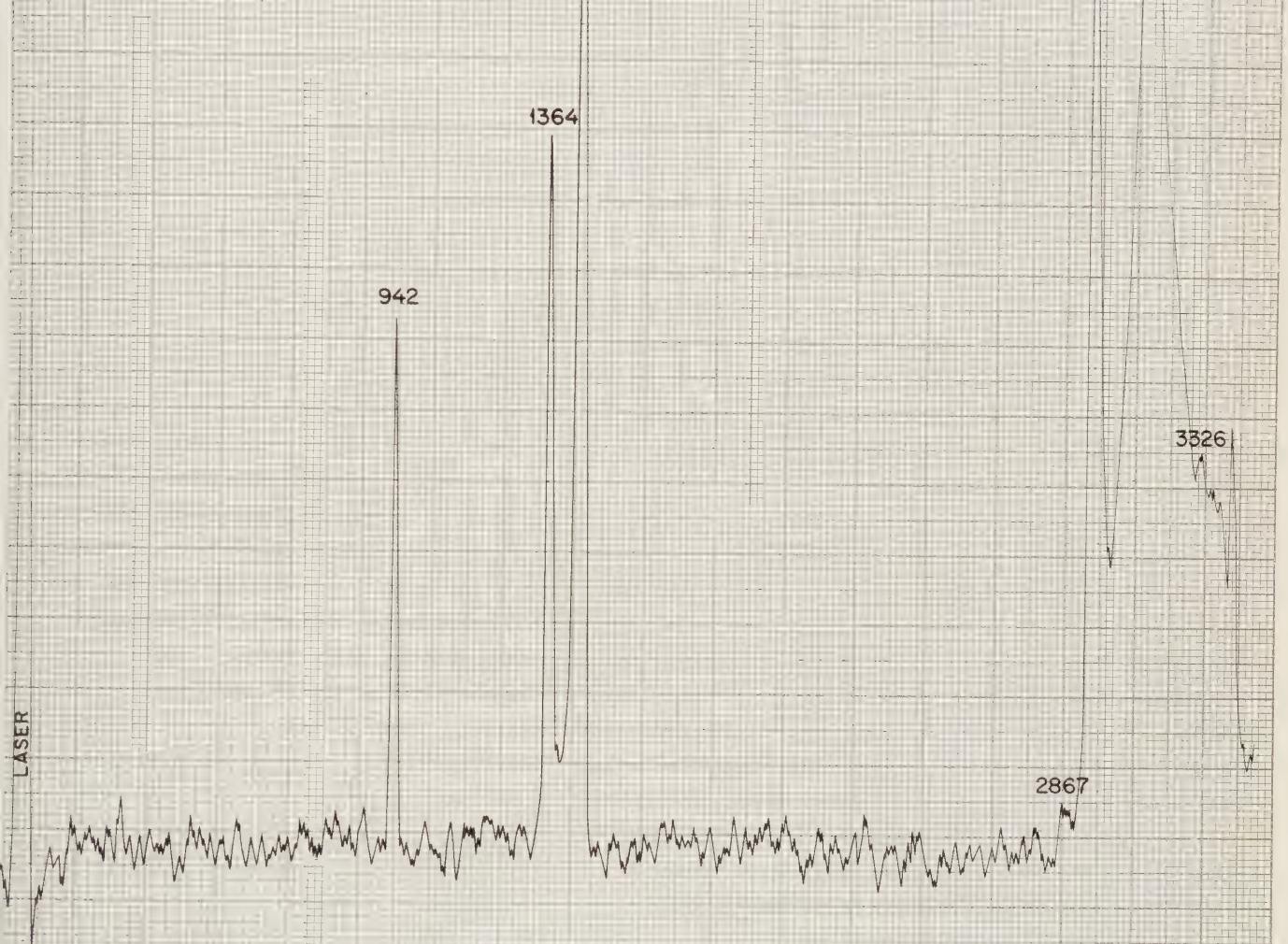


FIG. II - 24. ENREGISTREMENT DU SPECTRE RAMAN DU CRISTAL . Cas 6 V - I

FIG. II - 25.

SPECTRE RAMAN DU



CAS 3 V - I

Laser 4880 Å, 30 mWatts

Pose 1° 30'

2962

938

676

1362

3138

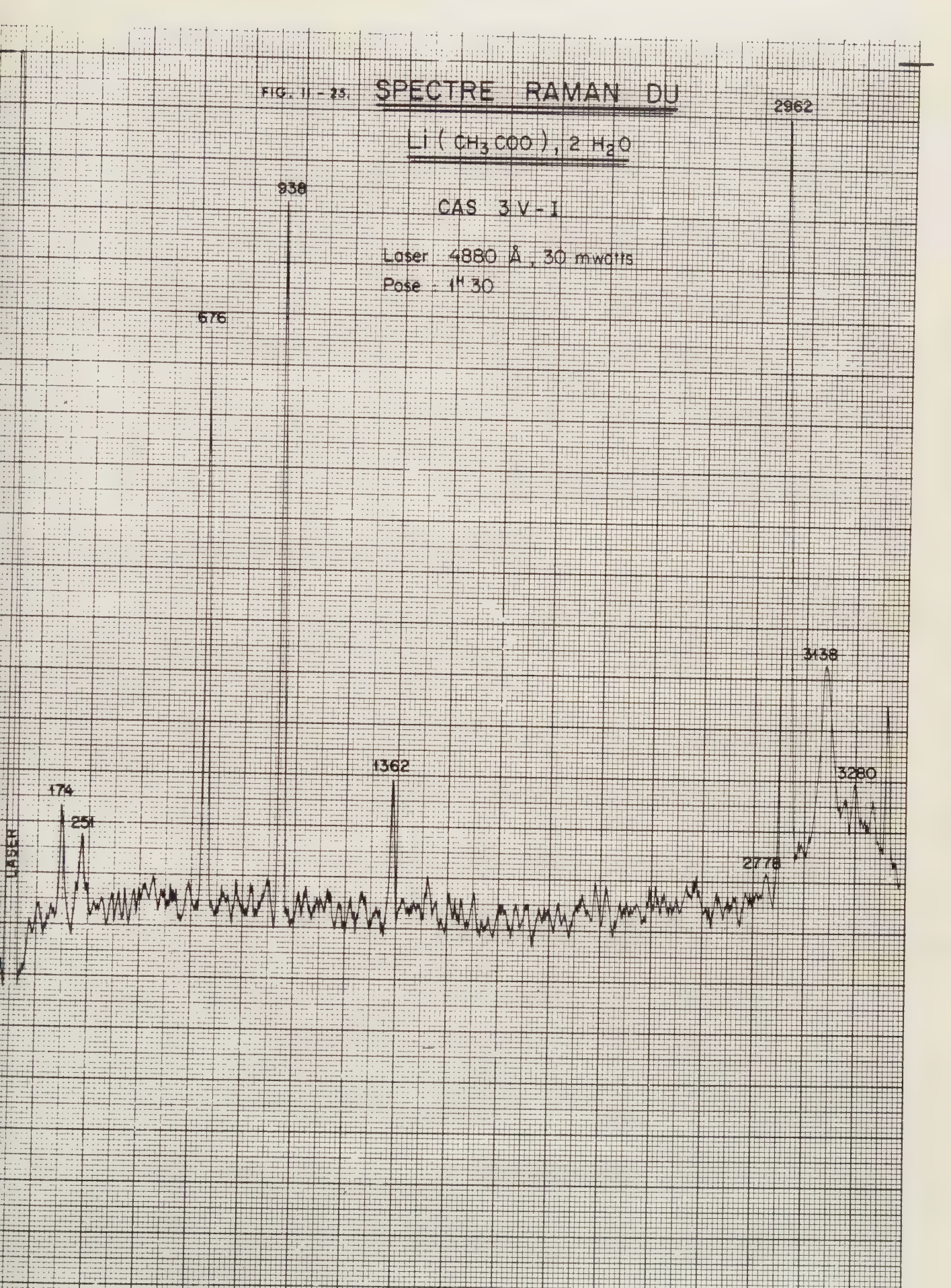
3280

2778

174

251

LASER



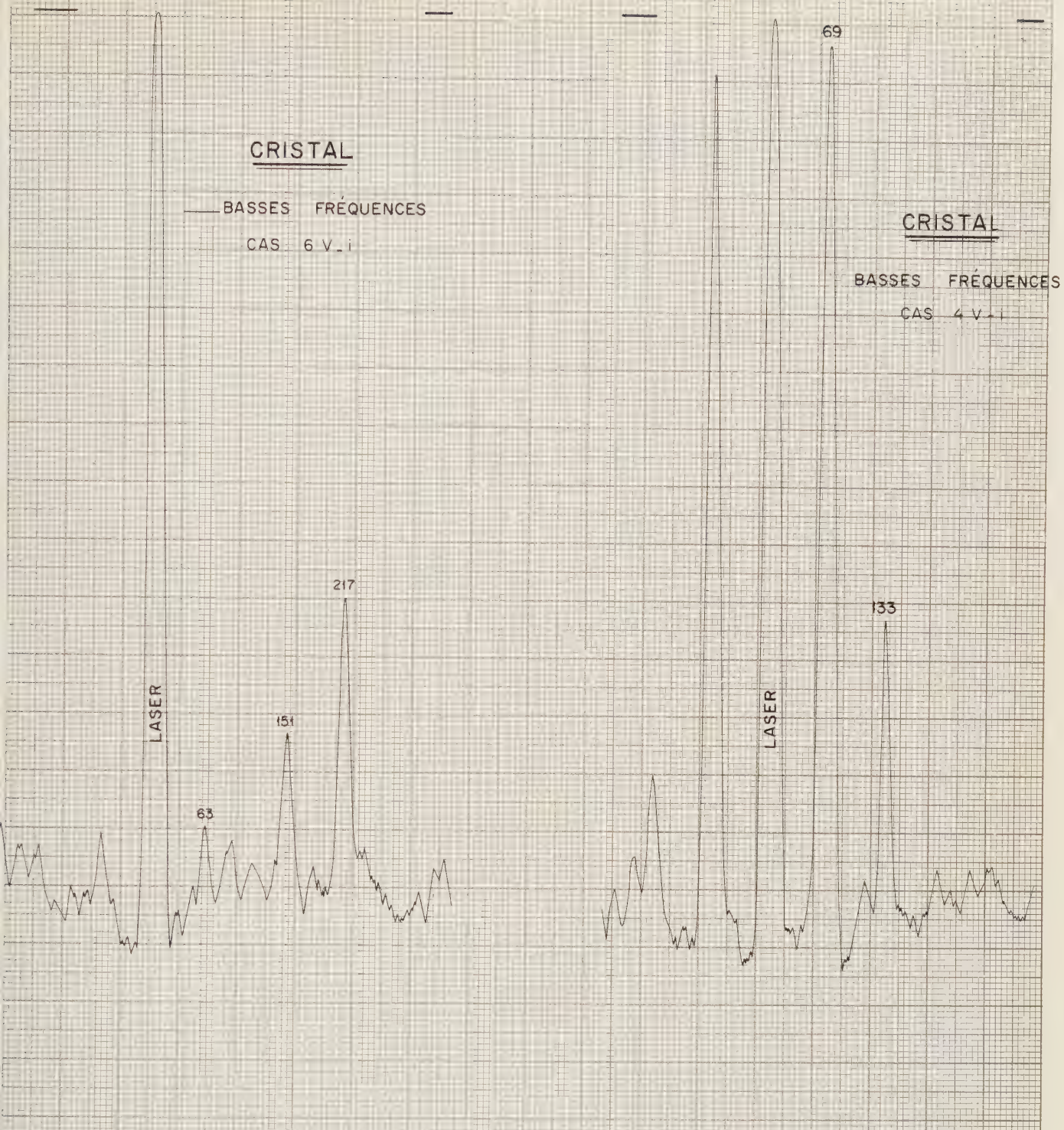


Fig. II - 26. Enregistrements de la partie basse fréquence du spectre RAMAN du cristal (Cas 6V - i et 4V - i)

Le cliché II - 23 montre l'enregistrement du spectre RAMAN obtenu pour la solution saturée à 30°C .

Les clichés II - 24 , II - 25 , II - 26 sont respectivement les enregistrements des spectres relatifs aux cas d'orientation du cristal :

$$\left. \begin{array}{l} \text{--- } 6 \text{ V} - \text{I} (\alpha_{zz}^2) \\ \text{--- } 3 \text{ V} - \text{I} (\alpha_{yy}^2) \end{array} \right\}, \text{ présentant surtout des raies internes}$$
$$\text{--- } 6 \text{ V} - \text{i} (\alpha_{yz}^2) \text{ et } 4 \text{ V} - \text{i} (\alpha_{xy}^2), \text{ fraction correspon-}$$

dant aux raies de basse fréquence, enregistrée dans des conditions de grandissement différentes de celles des 2 premiers clichés.

E - PREMIERES CONCLUSIONS DE L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE

La comparaison des spectres de poudres des différents dérivés, anhydre, hydraté, isotopiques, du corps, et les calculs de fréquences effectués antérieurement sur les groupements isolés, ions acétates ou molécules d'eau, nous ont permis de donner une première attribution des fréquences observées.

Il nous est maintenant possible de passer au cristal et de proposer une attribution des fréquences d'absorption, déduites du spectre de réflexion I.R. en lumière polarisée, en liaison avec le spectre Raman.

Toutes les bandes observées ne sont pas identifiées, mais les fréquences internes des groupements (en particulier les ions acétates) sont, pour la plupart, définitivement déterminées.

Pour les molécules d'eau, la proximité des fréquences calculées rend difficile une attribution aussi bien en infrarouge qu'en Raman.

En conclusion, le tableau II - 9 rassemble les fréquences observées en I.R. suivant les trois directions principales x , y , z , les compare à la fréquence moyenne observée en Raman et fixe une attribution détaillée essentiellement pour les ions acétates, ceci en dehors de toute hypothèse de structure du cristal, à l'exception de son appartenance au système orthorhombique.

TABLEAU II - 9

Fréquences d'absorption fondamentales du cristal à 295° K entre 300 et 3600 cm⁻¹
 Comparaison avec spectre Raman et spectre de transmission de poudre

Groupe- ment	//x	//y	//z	Fréquence Raman (Valeur moyenne)	Fréquence poudre	Attribution
Ions étates	-	2950	-	2960	2935 ~	ν_1 Valence symétrique
	-	1349	-	?	1348	ν_2 CH ₃ déformation symétrique
	-	1432	-	1452	1435	ν_3 COO valence symétrique
		?		940	943	ν_4 C=C valence
	-	655	-	676	655	ν_5 COO déformation symétrique
	-	-	-	?		ν_6 torsion
	-	-	?	3060	3030	ν_7 ou ν_{12} (CH) valence antisymétriq.
	-	-	1591	?	1597	ν_8 COO valence antisymétrique
	-	-	?	?	?	ν_9 CH ₃ déformation antisymétriq.
	-	-	1045	?	1040	ν_{10} CH ₃ rotation plane
	-	-	517	?	512 ou 446(?)	ν_{11} COO rotation plane
	?	?	?	2990	3030	ν_{12} ou ν_7 (CH) valence antisymétriq.
	1462	-	-	?	1460	ν_{13} CH ₃ déformation antisymétriq.
	1055	-	-	?	1055	ν_{14} CH ₃ balancement
	638	-	-	620	639	ν_{15} COO balancement
Molécules eau	3200	3120	3165	3145	3165 (large)	ν_1 H ₂ O valence symétrique et
		3290	3330	3300 ~	3365 (large)	ν_3 H ₂ O valence antisymétrique
	1640	?	?	?	1630 ~	ν_2 H ₂ O déformation symétrique
			863	?	864 (large)	} Librations (H ₂ O)
	702	686	-	?	695 (large)	
	403	498		?	501	Liaison Li - O
				?	380 ~	
			340	?	340	

A partir de ces attributions, il nous importe maintenant d'essayer, par des hypothèses de structure, d'interpréter tous nos résultats I.R. , Raman et basse température.

C H A P I T R E I I I

STRUCTURE ET MODES NORMAUX DU MONOCRISTAL

A - RAPPELS THEORIQUES

La théorie des groupes permet de déterminer les types de vibrations d'une molécule (102)(103). En effet la symétrie d'une molécule peut être décrite par un ensemble d'opérations physiques associées à des représentations irréductibles d'une représentation du groupe décrivant cette symétrie.

Dans le cristal, la détermination des types de symétrie des modes normaux pour $k \rightarrow 0$ (104)(105)(106), modes de réseau ou modes internes, s'effectue à partir de l'étude des modes de vibrations des motifs d'une cellule élémentaire (dans laquelle aucun atome n'est équivalent par une simple translation), dont les éléments de symétrie constituent un groupe G , dit groupe facteur, isomorphe du groupe spatial du cristal

1 - A partir d'hypothèses de structure, on déterminera, dans le plus général de cristaux contenant v atomes répartis en $v(s)$ groupement dont $v(s - m)$ groupement polyatomiques, les caractères $\chi_j(R)$ d'une opération R de la représentation Γ_j du groupe G . On doit considérer les représentations suivantes :

-- Γ_{n_i} engendrée par le mouvement des atomes, donnant le nombre total de modes de vibrations du cristal

$$\chi_{n_i}(R) = v_R (1 + 2 \cos \varphi_R)$$

v_R , nombre d'atomes invariants dans l'opération R (angle de rotation φ_R). Le signe $-$ correspond, dans cette relation et dans les suivantes, aux rotations suivies d'une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe de rotation.

- Γ_T engendrée par les translations d'ensemble du cristal,

$$\chi_{\Gamma_T}(R) = \pm 1 + 2 \cos \varphi_R$$

- $\Gamma_{T'}$ engendrée par les modes de réseau d'origine translatore,

$$\chi_{\Gamma_{T'}}(R) = [v_R(s) - 1] (\pm 1 + 2 \cos \varphi_R)$$

$v_R(s)$, nombre de groupements invariants dans l'opération R .

- $\Gamma_{R'}$ engendrée par les modes de réseau d'origine librationnelle

$$\chi_{\Gamma_{R'}}(R) = v_R(s - m) \chi_{\Gamma_P}(R)$$

où $\chi_{\Gamma_P}(R)$, caractère de la matrice de transformation du vecteur moment angulaire, prend la valeur

$\chi_{\Gamma_P}(R) = 1 \pm \cos \varphi_R$ dans le cas de groupements polyatomiques non linéaires, et des valeurs différentes (107) dans le cas des groupements linéaires, ceux-ci n'ayant plus que 2 degrés de liberté de rotation.

$v_R(s - m)$, nombre de groupements polyatomiques invariants dans l'opérateur R .

- $\Gamma_{n'i}$, engendrée par les modes internes des groupements polyatomiques, est déduite des précédentes. Lorsque le réseau est constitué par plusieurs groupement polyatomiques différents, on peut obtenir les représentations relatives à chaque type, en étudiant successivement le cas de réseaux constitués d'une seule espèce de groupements (108).

Ensuite, connaissant la table des caractères $\chi_i(R)$ des représentations irréductibles Γ_i du groupe G , si h est l'ordre de ce groupe et h_j le nombre d'opérations R de la classe j , on déterminera le nombre de fois, que Γ_i apparaît dans une des représentations Γ_j précédemment définies, par l'expression :

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_R h_j \chi'_j(R) \chi_i(R)$$

$\chi'_j(R)$ est le caractère de l'opération R du groupe G dans la représentation Γ_j

Cette relation permet de décomposer toute représentation réductible Γ suivant un ensemble de représentations irréductibles.

Elle permet aussi la détermination des règles de sélection I.R. et Raman.

Un mode est actif en I.R., si pour la transition vibrationnelle de l'état m à l'état n , on a :

$$\langle m | T_\alpha | n \rangle = \int \Psi_m^* T_\alpha \Psi_m d\tau \neq 0$$

T_α est la composante du moment électrique T pour $\alpha = x, y, z$.

Si on envisage à partir de l'état fondamental $n = 0$, la transition à un phonon $m = 1$, ceci ne peut être réalisé que si Ψ_1^* contient une représentation irréductible de la représentation Γ_T engendrée par le vecteur translation T .

De même un mode est actif en Raman, si :

$$\langle m | \alpha_{ij} | n \rangle = \int \psi_m^* \alpha_{ij} \psi_n d\tau \neq 0$$

α_{ij} est un terme du tenseur de polarisabilité,

c'est à dire si pour $n = 0, m = 1$, ψ_1^* contient une représentation irréductible de la représentation Γ_α engendrée par le tenseur symétrique α_{ij} .

Les règles de sélection se traduiront en fonction des caractères $\chi'_T(R)$ et $\chi'_\alpha(R)$ des représentations Γ_T et Γ_α par :

$$\frac{1}{h} \sum_R h_j \chi'_T(R) \chi_j(R) \neq 0 \text{ mode actif en I.R}$$

$$\frac{1}{h} \sum_R h_j \chi'_\alpha(R) \chi_j(R) \neq 0 \text{ mode actif en Raman}$$

Les caractères $\chi'_\alpha(R)$ de la représentation Γ_α sont donnés par :

$$\chi'_\alpha(R) = (\pm 1 + 2 \cos \varphi_R) 2 \cos \varphi_R$$

3 - D'après HALFORD (109) , alors que les règles de sélection, pour une molécule isolée, dépendent de la symétrie de la molécule elle-même, les règles de sélection, qui s'appliquent à une molécule dans un cristal, sont déterminées par la symétrie statique du champ causé par l'environnement (groupe de site). Les règles de sélection, impliquant les interactions dynamiques de la molécule avec ses voisins, sont ensuite imposées par la symétrie de la cellule élémentaire, décrite par

le groupe facteur,

L'analyse, par la méthode du groupe de site, rejoint et simplifie la méthode précédente, lorsque certains groupements se trouvent sur des éléments de symétrie de la cellule élémentaire (110).

Il existe des relations linéaires entre les représentations irréductibles du groupe de la cellule élémentaire et celles du groupe correspondant à un site de cette cellule. Les correspondances, pour un site donné, s'obtiennent en comparant les tables de caractères. Les tables de corrélations synthétisent cette comparaison et donnent immédiatement les correspondances.

L'utilisation des corrélations des représentations irréductibles correspondant aux fonctions d'ondes excitées de l'ion isolé, de l'ion dans le champ local (groupe de site), et des fonctions d'onde de la cellule élémentaire permet d'obtenir rapidement les règles de sélection dans le cristal.

B - HYPOTHESES DE STRUCTURE

La première détermination de structure du cristal d'acétate de lithium dihydraté est due à AMIRTHALINGAM et Coll (13) en 1958 à partir des mesures de diffraction des rayons X. Selon celle-ci (Fig. III-1), le cristal appartient à l'hémiédrie pyramidale du système orthorhombique, c'est à dire au groupe spatial $C m m 2$ (C_{2v}^{11}), la maille de dimensions :

$$x_o = 6,86 \text{ \AA} \quad y_o = 11,49 \text{ \AA} \quad z_o = 6,59 \text{ \AA}$$

contient quatre molécules. Les ions acétates sont, dans des plans $yo z$ distants de $\frac{x_o}{2}$, reliés entre eux par de faibles ponts d'hydrogène des molécules d'eau en position générale. La liaison C - C des ions fait un angle de l'ordre de 65° avec la direction principale y_o . Les atomes de lithium, dans des plans xoz , sont entourés de six atomes d'oxygène, deux provenant des molécules d'eau, et quatre des ions acétates.

CLARK (14), ayant calculé les longueurs des liaisons en fonction des coordonnées atomiques données par l'auteur précédent, met fortement en doute la coordination 6 du lithium et la position des molécules d'eau.

Notre étude en spectrométrie I.R a alors débuté par les spectres de transmission de poudres et les spectres de réflexion du cristal en lumière polarisée à la température de $295^\circ K$ (chapitre II, A-2 et B-2). A ce stade de recherches, il nous a été possible de proposer une

Coordonnées atomiques

	x	y	z
C ₁	0	0,325	- 0,245
C ₂	0	0,272	- 0,032
O ₁	0	0,334	0,118
O ₂	0	0,156	0,005
H ₂ O	0,156	0,140	0,452
Li	0,162	0	0,147

Longueurs des liaisons, angles

C ₁ - C ₂	1,55 Å	Li - O ₂	2,27 Å
C ₂ - O ₁	1,22 Å	Li - H ₂ O	2,57 Å
C ₂ - O ₂	1,33 Å	~~∠~~ O ₁ - C ₂ - O ₂	119 ° 24 '

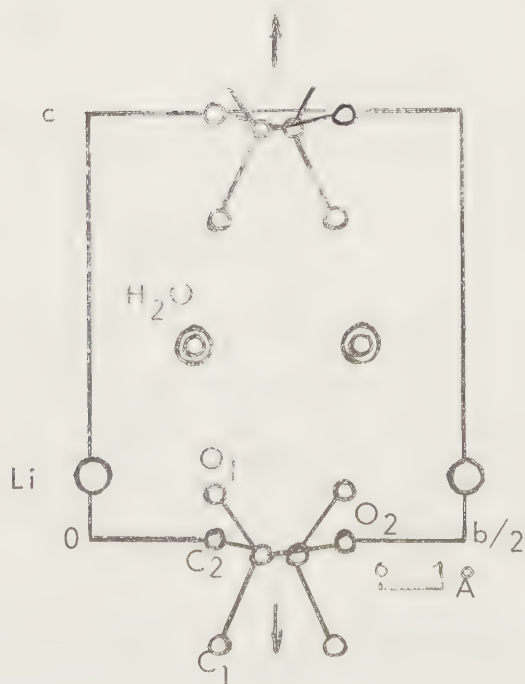
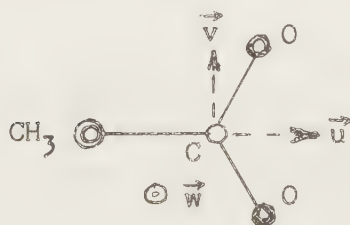


Fig. III - 1. Structure de Li (CH₃COO)₂ · 2 H₂O , vue suivant l'axe a, d'après AMIRTHALINGAM et Coll. (13)

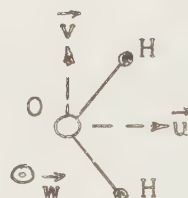
première attribution des fréquences d'absorption calculées, et la connaissance des directions de polarisation des bandes correspondantes (tableau II-9) nous permet d'envisager un test de la structure établie. Le spectre Raman n'était alors connu qu'en lumière non polarisée (25).

1 - ESSAI DE VERIFICATION DE LA STRUCTURE ETABLIE EN 1958.

Un trièdre d'axes $Ouvw$ est lié à chaque groupement de symétrie $mm2$ (C_{2v}) suivant :



ion acétate



molécule d'eau

La première étude par la théorie des groupes a été faite à partir de la structure de 1958. Nous n'en résumerons que les résultats dans le tableau III-1, qui met en évidence les incompatibilités avec nos mesures I.R (lumière polarisée) .

Ainsi :

- certaines bandes importantes ne sont pas attribuées.
- certaines bandes devraient apparaitre de façon intense en particulier :

ν_8 (valence antisymétrique COO) devrait donner deux composantes suivant y et z , la composante suivant y ayant une "force" supérieure à celle suivant z . Or, suivant y , aucune composante n'apparait,

Comparaison entre Théorie (structure 1958) et Expérience

Ions Acétates

Mode ion isolé	<u>Existence</u>		Mode ion isolé	<u>Existence</u>	
	<u>Théorique</u> structure (1958)	<u>d'après</u> <u>Expérience</u>		<u>Théorique</u> structure (1958)	<u>d'après</u> <u>Expérience</u>
1 $\begin{cases} A_1 \\ B_2 \end{cases}$	oui (m)	?	$\vee_9 \begin{cases} A_1 \\ B_2 \end{cases}$	oui (f)	?
	oui (f)	2940 (tf)		oui (m)	?
2 $\begin{cases} A_1 \\ B_2 \end{cases}$	oui (m)	?	$\vee_{10} \begin{cases} A_1 \\ B_2 \end{cases}$	oui (f)	1045 (f)
	oui (f)	1350 (f)		oui (m)	?
3 $\begin{cases} A_1 \\ B_2 \end{cases}$	oui (F)	?	$\vee_{11} \begin{cases} A_1 \\ B_2 \end{cases}$	oui (f)	517 (f)
	oui (m)	1432 (m)		oui (m)	?
4 $\begin{cases} A_1 \\ B_2 \end{cases}$	oui (m)	?	$\vee_{12} \begin{cases} A_2 \\ B_1 \end{cases}$	Inactif	?
	oui (f)	?		oui	?
5 $\begin{cases} A_1 \\ B_2 \end{cases}$	oui (m)	?	$\vee_{13} \begin{cases} A_2 \\ B_1 \end{cases}$	Inactif	?
	oui (f)	656 (f)		oui	1460 (f)
6 $\begin{cases} A_2 \\ B_1 \end{cases}$	Inactif	?	$\vee_{14} \begin{cases} A_2 \\ B_1 \end{cases}$	Inactif	?
	oui	?		oui	1056 (f)
7 $\begin{cases} A_1 \\ B_2 \end{cases}$	oui (f)	3030 (f)	$\vee_{15} \begin{cases} A_2 \\ B_1 \end{cases}$	Inactif	?
	oui (m)	?		oui	637 (f)
8 $\begin{cases} A_1 \\ B_2 \end{cases}$	oui (m)	1591 (TF)			
	oui (F)	?			

Molécules d'eau

1 $\begin{cases} A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{cases}$	oui	3165 (m)	$\vee_3 \begin{cases} A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{cases}$	-	?
	Inactif	?		Inactif	?
	-	?		oui	3200 (f)
	-	3120 (m)		-	3290 (f)
2 $\begin{cases} A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{cases}$	oui	?	<u>$\vee$ libérations</u> : Possibilité d'attribuer		
	Inactif	?	702 ($\vee$ rotation plane) type B_1		
	-	1640 (tf)	686 ($\vee$ balancement) type B_2		
	-	?	mais aucune attribution possible de la		
			bande expérimentale forte à 863 cm^{-1}		

alors que, suivant z, il en existe une très forte.

Pour ν_5 (déformation symétrique COO), il devrait apparaître deux composantes parallèles à y et z, celle parallèle à z étant la plus forte, or rien n'apparaît parallèlement à z autour de 655 cm^{-1} , alors que la composante y existe.

Des remarques identiques s'appliquent à ν_2 , ν_3 , ν_{10} , ν_{11} , toutes vibrations des groupements acétates.

Quant aux molécules d'eau, en pont H sur deux ions acétates distants de $\frac{x_0}{2}$, elles se situent dans des plans parallèles à xoz, la bissectrice intérieure de l'angle $\widehat{\text{HOH}}$ étant parallèle à z. Les bandes 3120 , 3290 , 3330 , 1640 cm^{-1} ne reçoivent pas d'attribution. Ce défaut d'attribution est surtout manifeste pour la bande forte à 863 cm^{-1} , totalement polarisée parallèlement à z, et n'existant que dans les cristaux hydratés.

De plus, les longueurs des ponts H, données par AMIRTHALINGAM et Coll., $3,08\text{ \AA}$ et $3,14\text{ \AA}$ correspondraient à des modes de valence (H_2O) de fréquences ν_1 situées entre 3620 cm^{-1} et 3640 cm^{-1} (116), valeurs très éloignées de celles déterminées par nos mesures. Ces longueurs sont donc erronées.

La structure déterminée par ces auteurs, incompatible avec nos mesures I.R, est donc à rejeter.

D'autres hypothèses de structure peuvent alors être élaborées.

2 - NOUVELLES HYPOTHESES DE STRUCTURE (111)

Trois groupes spatiaux pouvaient être choisis comme point de départ de l'étude : C_{mmm} , $C_{mm}2$, $C_{22}2$. Vu la symétrie $mm2$ (C_{2v}) des ions acétates et des molécules (H_2O) de ce cristal, il nous est apparu peu vraisemblable d'envisager le groupe $C_{22}2$.

De plus, pour les groupes $C_{22}2$ et C_{mmm} , les ions acétates, au nombre de quatre dans la maille, ne peuvent être placés, qu'en position 2 pour le premier, et en positions mm ou $2/m$ pour le second. Dans tous les cas, cela implique que la liaison C-C du groupement acétate soit orientée suivant l'un des axes d'ordre 2. Cette hypothèse nous a paru trop restrictive.

En conséquence, pour une orientation quelconque de cette liaison, il faut considérer le cristal comme appartenant au groupe $C_{mm}2$, et, une série de plans de symétrie de la maille, (groupe m (C_s)), comme sites occupés par les ions acétates, le groupe de site devant être un sous groupe, à la fois du groupe du cristal et de l'ion.

Pour le groupe spatial admis, nous avons envisagé les trois orientations différentes pour l'axe d'ordre 2 et les différentes possibilités de positionnement des ions dans la maille. Il nous est apparu que l'interprétation du spectre de réflexion imposait les hypothèses suivantes :

- axe C_2 suivant la direction z
- ions acétates dans les plans de symétrie $yo\bar{z}$ ($\sigma_{v_{2x}}$)
- ions Li^+ dans les plans de symétrie xoz ($\sigma_{v_{1y}}$)

- molécules d'eau en position générale, si on suppose qu'elles se déduisent toutes d'une même molécule par les différentes opérations de symétrie.

2 - 1 - Détermination des types de symétrie des modes normaux

Le réseau élémentaire correspond à la moitié de la maille, il contiendra deux ions CH_3COO^- , deux ions Li^+ , quatre molécules d'eau.

L'analyse des propriétés de symétrie du groupe spatial Cmm2 est faite à partir de celle des propriétés du groupe ponctuel isomorphe mm2 . Une représentation de ce groupe se réduit en représentations irréductibles A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , et la table de caractères permet d'obtenir, suivant les principes rappelés plus haut, la classification des modes normaux. Des résultats rassemblés dans le tableau III-2, on peut, en particulier, tirer les représentations :

$$\begin{aligned}\Gamma_{n_1} &= 24 A_1 \oplus 18 A_2 \oplus 19 B_1 \oplus 23 B_2 \\ \Gamma_{\text{int. CH}_3\text{COO}} &= 10 A_1 \oplus 5 A_2 \oplus 5 B_1 \oplus 10 B_2 \\ \Gamma_{\text{int. H}_2\text{O}} &= 3 A_1 \oplus 3 A_2 \oplus 3 B_1 \oplus 3 B_2\end{aligned}$$

Les modes de type A_1 , B_1 , B_2 sont actifs en I.R.. En Raman tous les modes sont actifs.

Si on considère les modes internes actifs en I.R : 25 sont dus aux ions acétates, neuf sont dus aux molécules d'eau.

Le point de vue d'Halford permet de vérifier rapidement la répartition des modes internes des ions acétates et de préciser la na-

T A B L E A U III - 2

Analyse vibrationnelle dans l'hypothèse d'appartenance au groupe spatial $C_{mm}2$

$C_{mm}2$	E	G_2^2	$\sigma_{v_{1y}}$	$\sigma_{v_{2x}}$	n_1	T	T'	R'	$\frac{n_1}{CH_3COO^- H_2O}$	Activité I.R. _o Raman
A_1	1	1	1	1	24	1	6	4	10 3	pT_z $p(\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz})$
A_2	1	1	-1	-1	18	0	5	5	5 3	i $p(\alpha_{xy})$
B_1	1	-1	1	-1	19	1	5	5	5 3	pT_x $p(\alpha_{xz})$
B_2	1	-1	-1	1	23	1	6	4	10 3	pT_y $p(\alpha_{yz})$
v_R	28	0	2	10	p : permise ; i : interdite					
$v_R(s)$	8	0	2	2						
$v_R(s-m)$	6	0	0	2						
h_j	1	1	1	1						
$h_j \chi'_{n_1}(R)$	84	0	2	10						
$h_j \chi'_T(R)$	3	-1	+1	+1						
$h_j \chi'_{T_s}(R)$	21	+1	+1	+1						
$h_j \chi'_{R_s}(R)$	18	0	0	-2						
$h_j \chi'_\alpha(R)$	6	2	2	2						

ture physique des vibrations dans le cristal. Ainsi par les tables de corrélation (tableau III-3), on peut passer de la représentation de l'ion isolé,

$$\Gamma_i = 5 A_1 \oplus A_2 \oplus 5 B_1 \oplus 4 B_2$$

à la représenta-

tion Γ_{n_i} dans le cristal, par l'intermédiaire de la représentation dans le groupe de symétrie du site, m,

$$\Gamma_s = 10 A' \oplus 5 A''$$

2 - 2 - Résultats

2 - 2 - 1 - Modes internes des ions acétates dans le cristal

Partir des fréquences de vibrations observées pour l'ion en solution (29), (100), le tableau III-4 donne les types de vibrations et les fréquences d'absorption mises en évidence par le spectre de réflexion. Certains modes n'apparaissent pas, du fait d'une force d'oscillateur certainement trop faible.

Cette analyse vibrationnelle permet de proposer une nouvelle orientation des ions acétates. En effet on peut constater dans le tableau III-4 que toutes les composantes de type A_1 des vibrations ν_1 à ν_5 ont une intensité nulle, ainsi que toutes les composantes de type B_2 des vibrations ν_7 à ν_{11} .

Ainsi on peut affirmer que :

Les groupements acétates sont contenus dans des plans de symétrie σ_{v2x} (σ_{v2x}) et tels que la liaison C-C est dirigée parallèlement à la direction y de la maille cristalline.

Table de corrélation pour les ions acétates

(groupe spatial Cmm2)

Groupe ponctuel de l'ion		Groupe de site		Groupe Spatial		Activité I.R.	
mm2		m		Cmm2			
5	ν_1	A_1	$A' (10)$	$(\bar{I})$ de ν_1 à ν_5 + de ν_7 à ν_{11}	$A_1 (10) \quad T_z$		
	ν_2	A_1					
	ν_3	A_1					
	ν_4	A_1					
	ν_5	A_1					
1	ν_6	A_2	$A'' (5)$	(II) ν_6 + de ν_{12} à ν_{15}	$A_2 (5) \quad \text{Inactif}$		
5	ν_7	B_1					
	ν_8	B_1					
	ν_9	B_1					
	ν_{10}	B_1					
	ν_{11}	B_1					
4	ν_{12}	B_2	(II) ν_6 + de ν_{12} à ν_{15}	$B_1 (5) \quad T_x$			
	ν_{13}	B_2					
	ν_{14}	B_2					
	ν_{15}	B_2					
				$(\bar{I})$ de ν_1 à ν_5 + de ν_7 à ν_{11}	$B_2 (10) \quad T_y$		

$\Gamma_i = 5 A_1 \oplus A_2 \oplus 5 B_1 \oplus 4 B_2$

$\Gamma_s = 10 A' \oplus 5 A''$

$\Gamma_{n_1} = 10 A_1 \oplus 5 A_2 \oplus 5 B_1 \oplus 10 B_2$

$$\Gamma_i = 5 A_1 \oplus A_2 \oplus 5 B_1 \oplus 4 B_2$$

$$\Gamma_s = 10 A' \oplus 5 A''$$

$$\Gamma_{n_1} = 10 A_1 \oplus 5 A_2 \oplus 5 B_1 \oplus 10 B_2$$

TABLEAU III - 4

Modes internes des ions acétates

Ion en sol. (29)	(a)	ν absorption	Ions en sol.	ν absorption	
2935		- 2950	1429		? -
1344		- 1349	1020		1045 -
1413		- ~~1432~~	471		517 -
926		- ?	2981 ou 3010		Inactif ?
650		- 655	1456		Inactif 1462
-		Inactif ?	1052		Inactif 1055
3010 ou 2981		3030 -	621		Inactif 638
1556		1591 -			

(a) : Voir polarisation TABLEAU III-3

D'autres conclusions intéressantes peuvent être tirées de cette étude :

— l'écart de fréquence ($\nu_8 - \nu_3$) des vibrations de liaison antisymétrique COO et symétrique COO est de l'ordre de 159 cm^{-1} pour le cristal. Cet écart important conduit à supposer que le groupement est assez ionisé (31).

— la valeur élevée de la fréquence ν_8 à 1591 cm^{-1} implique une valeur élevée de l'angle $\widehat{\text{OCO}}$ qui varie pour les acétates de 111° à 125° environ. Par exemple, l'acétate de zinc $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'oxyacétate de zinc $\text{Zn}_4\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6$ dont les structures sont connues (112) et, pour lesquels la coordination des ions acétates est la même [2], sont tels que les angles $\widehat{\text{OCO}}$ valent respectivement 111° et 125° et les fréquences ν_8 correspondantes 1550 et 1600 cm^{-1} . On peut en conclure que, dans l'acétate de lithium dihydraté, l'angle $\widehat{\text{OCO}}$ des ions acétates est de l'ordre de 124° .

L'augmentation de l'angle entraîne une diminution de la fréquence ν_5 (COO déformation symétrique) qui, pour les corps cités plus haut, passe de 695 cm^{-1} à 668 cm^{-1} . Ceci corrobore notre choix de la valeur 655 cm^{-1} pour ν_5 dans l'alternative 695 ou 655 cm^{-1} , qui se posait avant l'étude des produits deutériés.

— Les vibrations du groupement $-\text{CH}_3$ apparaissent faiblement en réflexion. Seules la vibration symétrique de déformation (ν_2) et

les vibrations de rotation plane peuvent être déterminées avec précision. Leurs positions et leurs directions de polarisation sont connues de façon certaine.

Quant aux vibrations antisymétriques de valence ν_7 et de déformation ν_{12} , il est difficile de les préciser. Il semble qu'on puisse attribuer à ν_7 une fréquence voisine de 3030 cm^{-1} , mode de type A_1 . Pour les vibrations ν_9 et ν_{13} seule une vibration de type B_1 apparaît à 1460 cm^{-1} comme attribuable à ν_{13} .

La vibration symétrique de valence (ν_1) semble se situer à 2950 cm^{-1} parallèlement à y .

2 - 2 - 2 - Modes fondamentaux des molécules d'eau

Les fréquences des modes internes ν_1 et ν_3 des molécules d'eau sont difficiles à déterminer du fait d'un voile général ou fond continu de l'ensemble des bandes, effet qui se retrouve dans de nombreux cristaux hydratés.

On peut cependant constater que celles-ci (tableau II-9) sont très déplacées vers les basses fréquences par rapport à celles de la molécule libre, ce qui est l'indice très général de l'existence de forces intermoléculaires. Le déplacement important implique, à la fois des ponts hydrogène (116) et une coordination des molécules d'eau sur l'ion lithium (41), (42), (43), corroborée par la mise en évidence des modes de librations. Ces ponts peuvent exister entre l'oxygène des molécules d'eau et les atomes d'oxygène des ions acétates ou d'autres

molécules d'eau.

A partir des courbes expérimentales (116), (117) ou théoriques (118) qui relient la longueur des ponts H à la fréquence de valence ν_1 des molécules d'eau dans le cristal, on peut dire que, dans l'acétate de lithium dihydraté :

les ponts d'hydrogène OH ... O ont des longueurs comprises entre 2,77 Å et 2,81 Å.

Ce résultat est très différent de celui de la structure d'Amirthalingam.

Dans cette première hypothèse de molécules d'eau en position générale, donc cristallographiquement identiques, nos attributions des modes internes et de librations (tableau III-5) jointes aux orientations bien définies des ions acétates et aux éléments cristallographiques de la maille, nous ont amené à envisager une première possibilité d'orientation des molécules d'eau :

placées dans des plans parallèles à z et inclinées par rapport aux plans de symétrie σ_{v2x} , elles formeraient des ponts H de 2,80 Å sur deux ions acétates contenus dans le plan σ_{v2x} et déduits l'un de l'autre par la translation z_0 .

Des raisons d'encombrements stériques (122), (112), (113), (114) centrent approximativement ces molécules en des points de coordonnées réduites $\frac{x}{x_0} = 0,25$, $\frac{y}{y_0} = 0,13$ et $\frac{z}{z_0} = 0,5$. L'angle $\widehat{O_1 O_2}$ vaut dans cette hypothèse 105° , ce qui est compatible avec la

TABLEAU III - 5

Premier essai d'attribution des modes internes
et de librations des molécules
d'eau coordonnées (Hypothèse Cmm2)

ν_0 vapeur	(a)	ν cristal (infrarouge)
3657 cm^{-1}	ν_1 A₁ A₂ B₁ B₂	? inactif 3200 3120
1595 cm^{-1}	ν_2 A₁ A₂ B₁ B₂	? inactif 1640 ?
3756 cm^{-1}	ν_3 A₁ A₂ B₁ B₂	3165 (ou 3330) inactif ? ?
	rotation plane	A ₁ 863
<u>Librations</u>	balancement	{ B ₁ 702 { B ₂ 686

(a) : voir polarisation TABLEAU III-3

structure de la molécule d'eau.

2 - 2 - 3 - Coordination du métal - - - - -

Suivant ces premiers résultats, chaque atome de lithium est entouré de quatre atomes d'oxygène, deux provenant de deux ions acétates et deux provenant des molécules d'eau. La coordination 6 du lithium invoquée par Amirthalingam est certainement à rejeter.

De plus, un caractère partiellement covalent des liaisons Li - O entraîne la formation d'un ion complexe. On peut déjà attribuer la fréquence $\nu = 340 \text{ cm}^{-1}$ à un des modes de vibration de ce dernier.

2 - 2 - 4 - Conclusions - - - - -

Rejetant la structure établie aux rayons X en 1958, nous avons fixé de façon certaine l'orientation des ions acétates, déterminé les longueurs des ponts H des molécules d'eau sur les ions acétates, fixé la coordination 4 du lithium. (Fig.III-2)

Cependant certaines bandes non attribuées dans la zone des fondamentaux internes des molécules d'eau et les distances lithium-oxygène (de l'ordre de $2,80 \text{ \AA}$) trop importantes pour une coordination 4 (119) (en général $2,10 \text{ \AA}$), nous conduisent à avoir quelques doutes sur la validité de l'orientation des molécules d'eau et sur la position des ions Li^+ .

Pour lever cette ambiguïté, nous avons effectué de notre côté de nouveaux types de mesures : basse température et effet Raman ; et

$$x_o = 6,86 \text{ \AA}$$

$$y_o = 11,49 \text{ \AA}$$

$$z_o = 6,59 \text{ \AA}$$

Coordonnées atomiques

	x	y	z
$C_1(H_3)$	0	0,15	0
C_2	0	0,28	0
O	0	0,33	0,16
H_2O	0,25	0,13	0,5
Li	0,14	0,5	0,22

Longueurs des liaisons, angles

$C_1 - C_2$	1,54 \AA	$O - C - O$	124°
$C_2 - O$	1,27 \AA	$O - H_2O - O$	105°
$H_2O - O$	2,80 \AA		

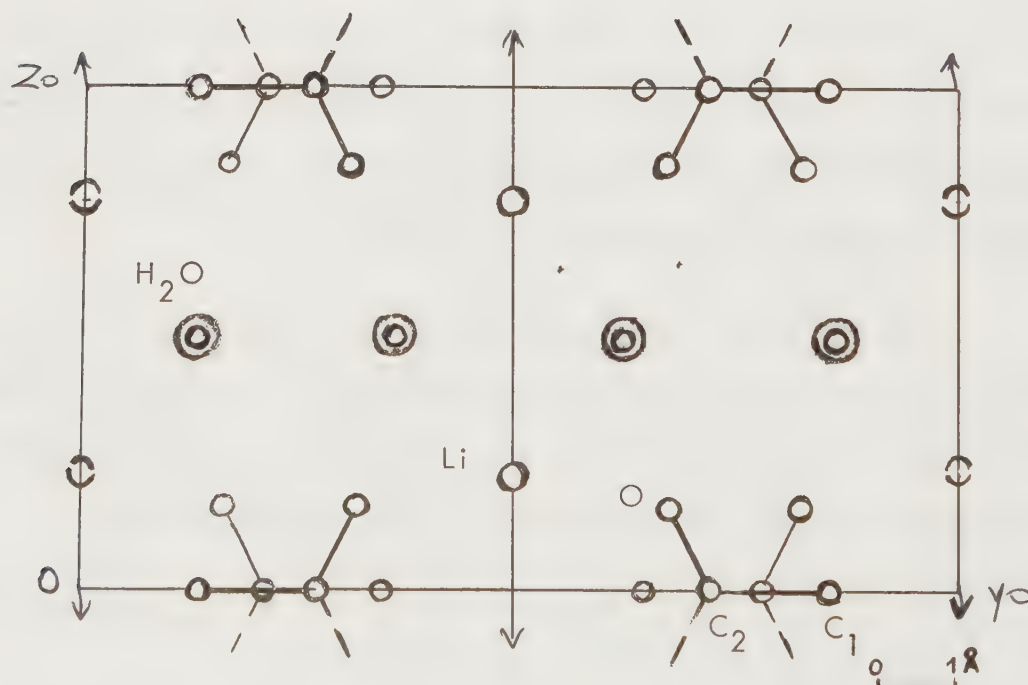


Fig. III - 2. Hypothèses de structure, après les premières mesures I.R.

nous avons suscité simultanément des études dans d'autres domaines : piézoélectricité, redétermination de la structure par diffraction des rayons X, mesure des constantes élastiques et thermoélastiques.

3 - AUTRES DONNEES DE STRUCTURE.

3 - 1 - Nouvelle étude par diffraction des rayons X

Une redétermination, suscitée par nous, de la structure est effectuée en 1969 par GALIGNE et MOUVET (120) à l'aide de la diffraction des rayons X (facteur d'accord : 0,052).

Elle confirme le positionnement des ions acétates que nous avons proposé (111), fixe les molécules d'eau en position particulière et l'appartenance du cristal au groupe spatial $Cmmm (D_{2h}^{19})$, holoédrie du système orthorhombique (Fig. III-3).

L'orientation suivante des molécules d'eau est proposée :

— un premier type de molécules H_2O_I , situé dans des plans de symétrie yz , forme des ponts H sur deux ions acétates dans ces mêmes plans et déduits l'un de l'autre par la translation z_0 .

— un deuxième type de molécules H_2O_{II} , contenu dans des plans de symétrie xoy , est en pont H sur deux molécules d'eau du premier type.

Les longueurs des ponts H sont respectivement de 2,77 Å et 2,81 Å, confirmant nos déterminations à partir des valeurs des fré-

$$x_0 = 6,82 \text{ \AA}$$

$$y_0 = 10,88 \text{ \AA}$$

$$z_0 = 6,62 \text{ \AA}$$

Coordonnées atomiques

	x	y	z
$C_1 (H_3)$	0	0,1484	0
C_2	0	0,2885	0
O	0	0,3408	0,1674
H_2O_I	0	0,1863	0,5
H_2O_{II}	0,2139	0,5	0,5
Li	0	0,5	0,2835

Longueurs de liaison, angles

$C_1 - C_2$	1,525 Å	$\angle O - C - O$	125° 44'
$C_2 - O$	1,245 Å	$\angle O - H_2O_I - O$	105° 6'
$Li - O$	1,895 Å	$\angle H_2O_I - H_2O_{II} - H_2O_I$	95° 48'
$Li - H_2O_{II}$	2,04 Å		

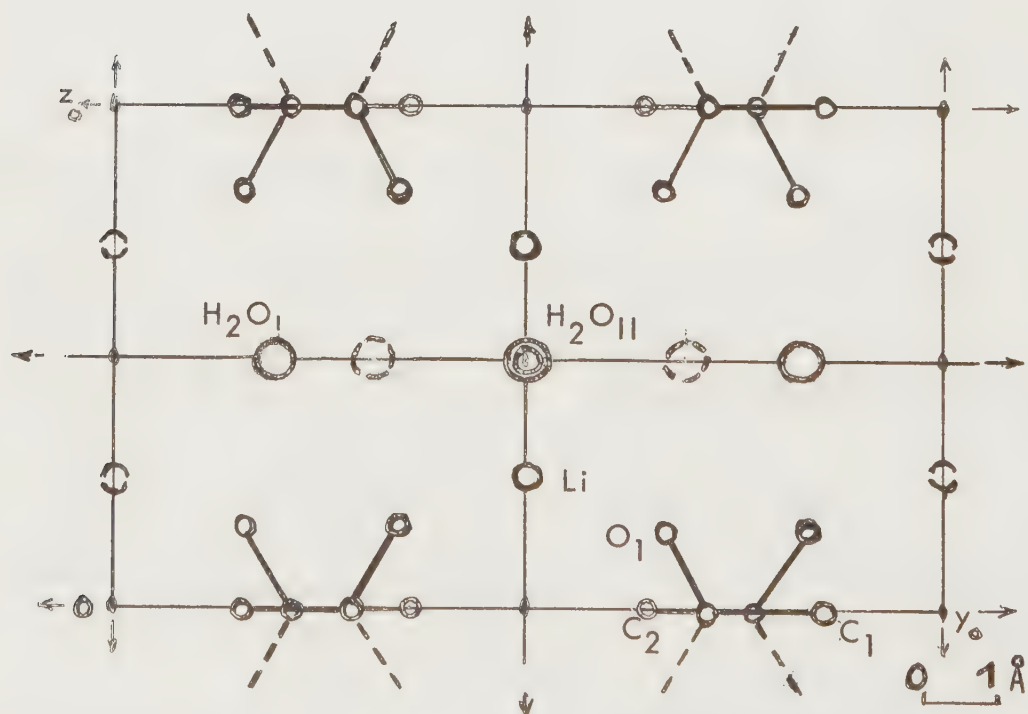


Fig. III - 3. Structure de $Li (CH_3COO), 2 H_2O$ d'après GALIGNE et Coll. (118)

quences internes I.R. observées.

Les ions lithium, se placent sur l'axe d'ordre 2 dirigé suivant oz.

3 - 2 - Mesures I.R. à très basse température

Comme nous l'avons déjà vu (chapitre II § 3-4), la structure du cristal n'est pas modifiée à très basse température (6°K).

Les changements observés, relatifs aux modes des molécules d'eau, groupés dans le tableau suivant apportent des renseignements sur la structure, essentiellement, sur l'existence des deux types de molécules d'eau.

Il apparait maintenant 4 modes de librations (H_2O) nettement différenciés et totalement polarisés dans la zone 650 à 900 cm^{-1} .

Par contre, les modes attribués aux ions acétates ne subissent que peu de changements et confirment l'orientation déterminée à 295°K :

— les modes de valence symétrique et antisymétrique CH n'apparaissent pas par abaissement de T.

— les modes de rotation plane et de balancement (CH_3) ν_{10} et ν_{14} se rapprochent, au point de vue fréquence à 6°K : 1048 et 1056 cm^{-1} .

— un dédoublement s'effectue dans la zone du mode de valence symétrique (COO) à 1465 cm^{-1} .

ν_{cm-1} // x		ν_{cm-1} // y		ν_{cm-1} // z		Observations
295°K	6°K	295°K	6°K	295°K	6°K	
-	-	-	-	3330	3215	A 6°K : bandes nettement mieux séparées (Fig. II-15) les fréquences déterminées avec plus de précision apparaissent très différentes suivant x, y, z
-	-	3290	3260	-	-	
3200	3168	-	-	-	-	
-	-	-	-	3165	3130	
-	-	3120	3087	-	-	
-	-	1732	1750	-	-	Attribuables à $\nu_2(H_2O)$ pour deux types de molécules
1640	1650	-	-	-	-	
-	-	-	-	863	860	Dédoublément très net de ce mode de libration H_2O
-	-	-	-	-	882	
702	719	-	-	-	-	Evolution très différente de ces deux bandes attribuées précédemment au même mode de libration des molécules d'eau couplées
-	-	686	722	-	-	

3 - 3 - Piézoélectricité

Les premières mesures de piézoélectricité sur ce corps ont été effectuées, sur notre demande, par FARGES (121) sur des lames orientées. Elles n'ont mis en évidence aucune piézoélectricité. Une sensibilité accrue a été recherchée en étudiant le corps à l'état de poudre et à la température de l'azote liquide. Cette dernière étude a donné, de même, un résultat négatif.

Cette absence de piézoélectricité implique l'existence d'un centre de symétrie et confirme l'appartenance du cristal au groupe spatial Cmmm.

3 - 4 - Effet Raman

Le spectre Raman du cristal en lumière polarisée (chapitre II - § D) confirme l'orientation des ions acétates que nous avons proposée par I.R.

Cependant, à partir d'une vibration donnée de l'ion isolé, on constate que les valeurs numériques des fréquences des modes du cristal actifs en Raman ou I.R. sont assez différentes, les fréquences Raman étant en général supérieures aux fréquences I.R.

Ceci, avant toute analyse vibrationnelle, laisse présager l'existence d'un centre de symétrie, entraînant le fait que les modes du cristal actifs en I.R. sont inactifs en Raman et réciproquement, d'où l'appartenance de celui-ci au groupe spatial Cmmm (D_{2h}^{19}).

3 - 5 - Remarque

Si on considère comme points de départ l'appartenance du cristal au groupe C_{mm} et l'existence de deux types de molécules d'eau, on peut, compte tenu de notre positionnement des ions acétates, identique dans les 2 hypothèses C_{mm2} et C_{mm} , et des longueurs des ponts hydrogène déterminées par I.R. ($2,77 - 2,81 \text{ \AA}$), retrouver, par des considérations d'encombrements stériques, les positions moyennes et les orientations des divers groupements du cristal, telles qu'elles sont précisées Fig.III-3.

Chaque molécule d'eau, d'un type donné, doit être maintenant en position mm :

a) Les molécules H_2O_I , que nous avons placées en pont sur les ions acétates, se situent obligatoirement dans les plans yoz de façon que l'axe $\vec{Ou}$ lié à celles-ci soit colinéaire à la direction y. La longueur du pont est bien comprise entre $2,77$ et $2,81 \text{ \AA}$.

b) Plusieurs cas de positionnement sont à envisager pour les molécules H_2O_{II} , suivant les systèmes mm de plans de symétrie considérés :

— plans yoz et xoz. Les molécules seraient alors situées, du fait des ponts H, dans les plans yoz et telles que l'axe $\vec{Ou}$ soit colinéaire à z. Du fait de leur encombrement stérique ($1,38 \text{ \AA}$) et des symétries, la distance maximum $H_2O_{II} - \text{Oxygène (ion acétate)}$ ne dépasse pas $2 \text{ \AA}$.

ce cas ne peut donc être retenu.

— plans yoz et xoy. Les molécules seraient toujours dans les plans yoz, mais avec $\vec{Ou}$ colinéaire à y. La présence des molécules H_2O_I ne permet pas de placer une telle molécule H_2O_{II} .

ce cas est donc aussi à rejeter.

— plans xoy et xoz. Les molécules seraient dans les plans xoy et telles que l'axe Ou soit colinéaire à x. Les atomes d'hydrogène sont alors dirigés vers les atomes d'oxygène des molécules H_2O_I avec des distances O...O comprises dans les limites prédéterminées par I.R.

ce cas est le seul possible.

c) Quant aux ions lithium, au nombre de quatre, ils doivent, eux aussi, se trouver en position mm ou 2/m. Les ayant placés dans les plans xoz, ils doivent être obligatoirement sur les axes intersection de ces plans xoz et des plans yoz ou xoy, c'est à dire sur les axes oz ou ox.

— Sur les axes ox, se trouvent déjà les atomes d'oxygène des molécules H_2O_{II} . Des raisons d'encombrement interdisent le positionnement des ions Li^+ sur ces axes.

— Sur les axes oz, le positionnement des ions Li^+ est possible avec des distances aux ions acétates et aux molécules H_2O_{II} voisines de $2 \overset{\circ}{\text{Å}}$, conformément aux indications données par les tables pour la coordination 4 de lithium (119).

C - MODES NORMAUX du MONOCRISTAL

ANALYSE COMPLETE des RESULTATS INFRA-ROUGE et RAMAN

Nous admettrons maintenant cette appartenance du monocristal d'acétate de lithium dihydraté au groupe spatial $C_{mmm} (D_{2h}^{19})$ du système orthorhombique avec quatre groupements ($CH_3 COOLi, 2H_2O$) par maille. Tous les ions ou molécules sont en position particulière.

Suivant les principes déjà exposés, l'analyse des modes normaux se déduit de celle du groupe spatial isomorphe $mmm (D_{2h})$ comprenant huit types d'opérations de symétrie :

$$E, C_2(z), C_2(y), C_2(x), i, \sigma(xy), \sigma(yx), \sigma(yz)$$

A partir de la table de caractères des représentations irréductibles $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$, et des positions des divers groupements dans la cellule élémentaire, moitié de la maille (2 groupements $CH_3 COOLi, 2H_2O$) on aboutit à la classification des modes normaux (tableau III-6).

Le dénombrement séparé des modes, autant internes qu'externes relatifs à chaque groupement (ion acétate, molécules H_2O_I ou H_2O_{II}) s'effectue en considérant le réseau comme constitué d'abord des seuls groupements acétates et Li, ensuite des seules molécules d'eau. Le dénombrement obtenu est formel et présuppose une interaction faible entre ces réseaux. Il est surtout valable pour les modes internes et

Analyse vibrationnelle du cristal d'acétate de lithium dihydraté

Cmm	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σ_{xy}	σ_{zx}	σ_{yz}	n_i	T	T'	R'	n'_i			Activité	
													CH_3COO^-	H_2O_I	H_2O_{II}	$I_o R_o$	Raman
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	13	-	4	0	5	2	2	i	$p(\alpha_{xx}\alpha_{yy}\alpha_{zz})$
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	11	-	3	3	4	-	1	i	$p(\alpha_{xy'})$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	6	-	2	3	1	-	-	i	$p(\alpha_{zx})$
B_{2g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	12	-	3	3	5	1	-	i	$p(\alpha_{yz})$
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	4	-	0	3	1	-	-	i	i
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	13	1	3	3	5	1	-	$p(T_z)$	i
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	13	1	3	1	5	2	1	$p(T_y)$	i
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$\frac{12}{84}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{21}$	$\frac{2}{18}$	$\frac{4}{30}$	$\frac{2}{6}$	$\frac{2}{6}$	$p(T_x)$	i

p : permise

i : interdite

les pivotements ou librations des groupements (acétates ou molécules d'eau).

Cette répartition pour chaque groupement est obtenue parallèlement, très rapidement dans notre cas, par l'application de la théorie d'Halford, d'autant plus que le site occupé par chaque groupement n'entraîne pas de réduction de symétrie. On passe donc directement du groupe ponctuel de l'ion $mm2$ (C_{2v}) au groupe facteur de la cellule élémentaire, donnant les règles de sélection dans le cristal.

1 - MODES FONDAMENTAUX INTERNES

1 - 1 - Ions acétates

La table de corrélation du groupe mmm (D_{2h}) donne les relations de passage des vibrations de l'ion aux vibrations du cristal si on considère le sous-groupe correspondant à la symétrie du site, c'est à dire $mm2$ avec C_2 (γ).

C'est ainsi qu'on obtient (tableau III-7) la représentation et les activités I.R. et Raman des 30 modes de vibrations internes des ions acétates dans ce cristal.

$$\begin{aligned} \Gamma_{n_i} CH_3COO = & 5 A_g \oplus 4 B_{1g} \oplus 1 B_{2g} \oplus 5 B_{3g} \oplus 1 A_u \oplus 5 B_{1u} \\ & \oplus 5 B_{2u} \oplus 4 B_{3u} \end{aligned}$$

TABLEAU III - 7

Table de corrélation pour les modes internes des ions acétates

groupe de site	groupe spatial	Activité	
		I.R.	Raman
mm2 avec C ₂ (y)	Cmm	-	
ν_1 à ν_5 (5) A ₁	A _g (5) ν_1 à ν_5	-	α_{xx} α_{yy} α_{zz}
	B _{1g} (4) ν_{12} à ν_{15}	-	α_{xy}
ν_6 (1) A ₂	B _{2g} (1) ν_6	-	α_{zx}
	B _{3g} (5) ν_7 à ν_{11}	-	α_{yz}
ν_7 à ν_{11} (5) B ₁	A _u (1) ν_6	-	-
	B _{1u} (5) ν_7 à ν_{11}	T _z	
ν_{12} à ν_{15} (4) B ₂	B _{2u} (5) ν_1 à ν_5	T _y	
	B _{3u} (4) ν_{12} à ν_{15}	T _x	

Conclusions

Sur les 14 vibrations actives en I.R., nous en avons enregistrées 11 ; sur les 15 vibrations actives en Raman, 7 ont été détectées, les vibrations symétriques étant ici les plus intenses.

Ces fréquences I.R et Raman (en cm^{-1}) et leur attribution sont regroupées dans le tableau III-8. Elles correspondent aux types de symétrie attendus.

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence le mode de torsion ν_6 , seulement actif en Raman de symétrie B_{2g} , qui devrait se situer entre 140 et 200 cm^{-1} . Dans le cas de la glycine ($\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COO}^-$) SUZUKI (123) situe ce mode, par le calcul à 135 cm^{-1} , mais ne l'observe pas.

Notre ion a une structure voisine de ($\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COO}^-$), puisque pour ce dernier $\text{C} - \text{H} = 1,09 \text{ \AA}$, $\text{C} - \text{N} = 1,50 \text{ \AA}$, $\text{C} - \text{C} = 1,54 \text{ \AA}$ et $\text{C} - \text{O} = 1,24 \text{ \AA}$.

Une seule anomalie est constatée en Raman :

la présence de modes de type B_{2g} , B_{3g} , en plus du mode A_g prévu, pour la vibration ν_1 valence symétrique (CH). Leur intensité, quoiqu'inférieure à celle du mode A_g , est cependant moyenne :

A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	
2952 (TF) 2962 (TF) 2964 (TF)	-	2957 (m)	2960 (m)	ν_1 (CH) valence sym.

Attribution des fréquences I.R. et Raman des modes internes des ions acétates
 ν en cm^{-1}

Fréquence ion solution (Raman)	Activité et symétrie	Fréquence cristal			Attribution
2945 TF ν_1	I.R. B_{2u} R A_g	2950 2952 (TF)	2962 (TF)	2964 (TF)	(CH) valence symétrique
1354 m ν_2	I.R. B_{2u} R A_g	1349 1357 (f)	1362 (m)	1364 (TF)	(CH ₃) déformation sym.
1436 TF ν_3	I.R. B_{2u} R A_g	1432 -	-	1452 (TF)	(COO) valence symétrique
931 TF ν_4	I.R. B_{2u} R A_g	? ?	938 (TF)	942 (TF)	(C-C) valence
657 m ν_5	I.R. B_{2u} R A_g	655 ?	676 (TF)	?	(COO) déformation sym.
- ν_6	I.R. A_u R B_{2g}	- ?	?	?	torsion
3040 f ν_7	I.R. B_{1u} R B_{3g}	3030 3060 (m)			(CH) valence antisym.
1592 tf ν_8	I.R. B_{1u} R B_{3g}	1591 ?			(COO) valence antisym.
1424 TF ν_9	I.R. B_{1u} R B_{3g}	? ?			(CH ₃) déformation antisym
1020 ^(a) ν_{10}	I.R. B_{1u} R B_{3g}	1045 ?			(CH ₃) rotation plane
471 ^(a) ν_{11}	I.R. B_{1u} R B_{3g}	517 ?			(COO) rotation plane
2980 f ν_{12}	I.R. B_{3u} R B_{1g}	? 2978 (f)			(CH) valence antisym.
1456 ^(a) ν_{13}	I.R. B_{3u} R B_{1g}	1462 ?			(CH ₃) déformation antisym

(a) : valeur réf. 29

.../...

Fréquence ion solution (Raman)	Activité et symétrie	Fréquence cristal	Attribution
1052 ^(a) ν_{14}	I.R. B_{3u}	1055	(CH_3) balancement
	R. B_{1g}	?	
621 mf ν_{15}	I.R. B_{3u}	638	(COO) balancement
	R B_{1g}	620 (tf)	

Ceci doit être lié à une délocalisation des atomes d'hydrogène du groupement $-CH_3$, entraînant d'autre part un élargissement des bandes I.R. de valence vers 3000 cm^{-1} , qui se noient dans le fond continu des molécules d'eau.

La haute symétrie du cristal interdit de plus un positionnement défini des atomes d'hydrogène.

Au delà de cette délocalisation, plusieurs auteurs (124), (125), (126) ont mis en évidence une rotation (presque) libre du groupement $-CH_3$, par rapport au reste de la molécule, pour des températures supérieures à 90°K , dans des composés non ioniques à l'état solide tels que l'hexaméthylbenzène par exemple. Ces corps ne présentent que des forces intermoléculaires très faibles et aucune liaison H qui diminuerait fortement les rotations internes. C'est donc un cas assez éloigné du nôtre.

Nos expériences, qui devront cependant être complétées par des études en transmission, ne mettent pas en évidence cette rotation libre du $-CH_3$, quoiqu'on puisse constater, comme pour les corps ci-dessus, que, lorsque T diminue, les largeurs de bandes des vibrations dont le moment dipolaire est perpendiculaire à la liaison $C - CH_3$ diminuent plus rapidement que celles des vibrations "parallèles" (voir par exemple fig. IV-15 les courbes 2 et 3 par rapport à la courbe 1). Ce qui pourrait être dû à une diminution avec T d'une rotation éventuelle autour de l'axe $C - C$.

1 - 2 - Molécules d'eau

La table de corrélation du groupe mmm donne encore les relations de passage des types de symétrie des vibrations de la molécule libre à ceux des vibrations dans le cristal, si on considère,

— pour le premier type H_2O_I , le sous-groupe $mm2$ avec $C_2(y)$

— Pour le deuxième type H_2O_{II} , le sous-groupe $mm2$ avec $C_2(x)$.

Pour chaque type, on obtient, à partir des trois vibrations internes de la molécule libre, six vibrations, trois actives en Raman et 3 en I.R (tableau III-9) :

$$\Gamma_{n_1 H_2 O_I} = 2 A_g \oplus 1 B_{3g} \oplus 1 B_{1u} \oplus 2 B_{2u}$$

$$\Gamma_{n_1 H_2 O_{II}} = 2 A_g \oplus 1 B_{1g} \oplus 1 B_{2u} \oplus 2 B_{3u}$$

Les attributions sont rassemblées tableau III-10. Une seule bande I.R., très faible, à 3330 cm^{-1} , de type B_{1u} n'est pas attribuée.

- Conclusions

Sur les 12 bandes attendues, 10 ont été enregistrées.

La très faible diffusion du cristal nous a empêchés de détecter les deux vibrations de déformation symétrique ν_2 de type A_g des deux ensembles de molécules d'eau.

Table de corrélation pour les molécules H_2O

(modes internes)

Molécules H_2O_I

Groupe de site	Groupe spatial	Activité	
		I.R.	Raman
$mm2$ avec $C_2(y)$	$Cmmm$		
ν'_1, ν'_2 (2) A_1	A_g (2) ν'_1, ν'_2		α_{xx} α_{yy} α_{zz}
	B_{1g} -		α_{xy}
	B_{2g} -		α_{zx}
- A_2	B_{3g} (1) ν'_3		α_{yz}
	A_u		-
ν'_3 (1) B_1	B_{1u} (1) ν'_3	T_z	-
	B_{2u} (2) ν'_1, ν'_2	T_y	-
- B_2	B_{3u}	T_x	-
<u>Molécules H_2O_{II}</u>			
$mm2$ avec $C_2(x)$	$Cmmm$		
ν''_1, ν''_2 (2) A_1	A_g (2) ν''_1, ν''_2		α_{xx} α_{yy} α_{zz}
	B_{1g} (1) ν''_3		α_{xy}
- A_2	B_{2g} -		α_{zx}
	B_{3g} -		α_{yz}
ν''_3 (1) B_1	A_u -		-
	B_{1u} -	T_z	-
- B_2	B_{2u} (1) ν''_3	T_y	-
	B_{3u} (2) ν''_1, ν''_2	T_x	-

T A B L E A U III - 10

Attribution des fréquences I.R. et Raman des modes internes des molécules d'eau

Molécules H_2O
 D_2O

Fréquence vapeur	Activité et symétrie	Fréquence cristal	Attribution
3657 ν''_1	I.R. E_{2u} R A_g	3120 3145 (tf) 3138 (F) 3141 (TF)	Valence symétr
1595 ν''_2	I.R. E_{2u} R A_g	173 ?	Déformation sy
3756 ν''_3	I.R. E_{1u} R E_{3g}	3165 3163 (TF)	Valence antisym

Molécules H_2O
 D_2O II

Fréquence vapeur	Activité et symétrie	Fréquence cristal	Attribution
3657 ν''_1	I.R. B_{3u} R A_g	3200 - 3280 (f) -	Valence symétr
1595 ν''_2	I.R. B_{3u} R A_g	1640 ?	Déformation sy
3756 ν''_3	I.R. B_{2u} R B_{1g}	3290 3230 (f)	Valence antisym

fréquences en cm^{-1}

Les attributions à chaque type étant bien définies, on peut préciser la longueur des ponts d'hydrogène correspondants :

$$\text{— type } H_2O_I \quad \nu_1' = 3120 \text{ cm}^{-1} \quad d(OH - - - O) = 2,75 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\text{— type } H_2O_{II} \quad \nu_1'' = 3200 \text{ cm}^{-1} \quad d(OH - - - O) = 2,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

ce qui est très voisin des longueurs déterminées par diffraction des rayons X (120) : $(OH - - - O)_I = 2,77 \text{ \AA}$ et $(OH - - - O)_{II} = 2,81 \text{ \AA}$

Remarque sur les intensités relatives des bandes I.R. correspondant à ν_1 et ν_3 pour les deux types de molécules.

— type H_2O_I en pont sur les ions acétates : le mode de valence symétrique ν_1 est deux fois moins intense que le mode de valence antisymétrique ν_3 . Les fréquences I.R. et Raman sont très comparables.

— type H_2O_{II} en pont sur les H_2O_I : les intensités des modes ν_1 et ν_3 sont très voisines, et cependant celle de ν_1 est légèrement inférieure à celle de ν_3 . Les polarisations des raies Raman, de fréquences voisines des raies I.R., sont inversées.

Aussi bien en I.R. qu'en Raman les intensités des bandes H_2O_I sont nettement supérieures à celles des bandes H_2O_{II} .

2 - MODES EXTERNES

Les modes externes correspondent à des oscillations au cours desquelles tous les atomes d'un groupement exécutent un mou-

vement d'ensemble. Ces mouvements propres des ions ou des molécules supposés rigides se décomposent en :

— des pivotements autour des centres de gravité supposés fixes (représentation Γ_R), appelés librations.

— des mouvements des centres de gravité (représentation Γ_T).

En Raman, les modes de pivotement sont en général plus intenses que les modes correspondant aux mouvements des centres de gravité (127).

Remarques :

La distinction entre vibrations internes et externes apparait difficile, dans notre cas, du fait des liaisons relativement fortes entre les différents groupements. Ainsi les librations présentent des fréquences beaucoup plus faibles dans les cristaux aromatiques, car les forces intermoléculaires sont de type Van Der Waals, d'intensité très inférieures à celle des liaisons métal-oxygène et des ponts d'hydrogène qui assurent la cohésion du cristal d'acétate de lithium dihydraté.

De plus il ressort des travaux de KASTLER (129) que la subdivision des oscillations externes en oscillations de translation et de rotation ne possède qu'une valeur indicative. Seule est rigoureuse la répartition des modes normaux de la maille en modes de différents types de symétrie. Les oscillations réelles, d'un type de symétrie donné, résultent chacune du couplage

des différentes oscillations externes de cette même classe de symétrie.

2 - 1 - Modes de librations

Chaque groupement polyatomique peut pivoter autour des trois axes du trièdre O_1 uvw qui lui est lié, O_1 étant le centre de gravité du groupement.

Les six groupements polyatomiques du réseau élémentaire imposent 18 modes de librations, dont les types de symétrie dans le cristal sont encore donnés par les tables de corrélation.

Suivant les conventions d'axes O_1 uvw posées pour chaque groupement au § B-1 de ce chapitre, les différentes librations des ions acétates et des molécules d'eau autour de O_1u , O_1v , O_1w , correspondent respectivement à des modes du groupement isolé de type A_2 , B_2 et B_1 .

Les librations autour de O_1u , O_1v , O_1w , sont respectivement les modes de torsion (twisting), balancement (wagging), rotation plane (rocking).

Dans le cristal, la répartition est la suivante :

--- Ions acétates et molécules H_2O_I (même table de corrélation)

	I.R.	Raman
Pivot O_{1u} $\longrightarrow$ type A_2 $\swarrow$ B_{2g} $\searrow$ A_u	-	α_{zx}
Pivot O_{1v} $\longrightarrow$ type B_2 $\swarrow$ B_{1g} $\searrow$ B_{3u}	-	α_{xy}
Pivot O_{1w} $\longrightarrow$ type B_1 $\swarrow$ B_{3g} $\searrow$ B_{1u}	T_x	-
	-	α_{yz}
	T_z	-

Soit :

$$\Gamma_{R'}(CH_3COO^-) = B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus A_u \oplus B_{1u} \oplus B_{3u}$$

ou $R'(H_2O)_I$

Molécules H_2O_{II}

	I.R.	Raman
$\text{Pivot } O_1u \rightarrow \text{type } A_2$ $\begin{array}{l} B_{3g} \\ A_u \end{array}$	-	α_{yz}
$\text{Pivot } O_1v \rightarrow \text{type } B_2$ $\begin{array}{l} B_{2g} \\ B_{1u} \end{array}$	-	-
$\text{Pivot } O_1w \rightarrow \text{type } B_1$ $\begin{array}{l} B_{1g} \\ B_{2u} \end{array}$	T_z	α_{zx}
	-	-
	T_y	α_{xy}
	-	-

Soit :

$$\Gamma_{R'(H_2O)_{II}} = B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus A_u \oplus B_{1u} \oplus B_{2u}$$

Les calculs de fréquence (43) montrent que la libration de torsion correspond à une fréquence inférieure à celle des librations de balancement ou de rotation plane.

Quant à ces deux dernières, certains auteurs attribuent

la fréquence la plus élevée à la libration de rotation plane (128), (38), (39), d'autres opèrent l'attribution inverse (130), (43). Seule une étude en lumière polarisée peut en définitive assurer la validité des attributions. A notre connaissance, aucune étude de ce type n'a été menée à son terme jusqu'à l'attribution précise des pivotements, dans le cas des sels d'acides carboxyliques.

Du point de vue des fréquences :

— les molécules d'eau coordonnées au métal, et formant des ponts hydrogène, ont en général, des modes de rotation plane et balancement dans le domaine de fréquences $600-900\text{ cm}^{-1}$, et de torsion autour de 200 cm^{-1} .

— On peut penser que, du fait de la différence importante de masse, les librations des ions acétates se situeront à des fréquences beaucoup plus basses. Les directions de polarisation et les intensités relativement fortes, que doivent présenter ces bandes en diffusion Raman, permettent une attribution sans équivoque (autour de 200 cm^{-1}).

Par comparaison des spectres Raman et I.R., nous parvenons aux attributions du tableau III-11, groupant tous les modes de librations autour des pivots O_{1u} , O_{1v} , et O_{1w} de chaque groupement.

Si on revient, après cette étude, sur les résultats obtenus avec les spectres de transmission de poudres de produits deutériés, le dédoublement de bandes, observé dans les produits substi-

T A B L E A U III-11

Modes de vibrations (ν en cm^{-1})

Pivot ion ou molécule	Ions Acétates	Molécules H_2O_I	Molécules H_2O_{II}
O_1U torsion (twisting)	(IR) A_u inactif (R) B_{2g} 105(TF)	(IR) A_u inactif (R) B_{2g} 172(m)	(IR) A_u inactif (R) B_{3g} 151(m)
O_1V balancement (wagging)	(IR) B_{3u} ? (R) B_{1g} 133(m)	(IR) B_{3u} 702 (R) B_{1g} ?	(IR) B_{1u} 845 (R) B_{2g} ?
O_1W rotation pla- ne (rocking)	(IR) B_{1u} 210 (R) B_{3g} 217(m)	(IR) B_{1u} 863 (R) B_{3g} ?	(IR) B_{2u} 686 (R) B_{1g} ?

tués dans l'eau lourde, s'explique par la présence des deux types de molécules d'eau.

Les déplacements de fréquences dûs à l'effet isotopique s'effectuent suivant :

Composés avec H ₂ O	845	702	863	686
I et II				
Composés avec D ₂ O	661	565	661	526
I et II				
(*) $\frac{\nu_{D_2O}}{\nu_{H_2O}}$ observé	1,28	1,25	1,30	1,30
	balancement		rotation plane	

(*) NAKAGAWA (43) calcule que $\frac{\nu_D}{\nu_H}$ (balancement) est inférieur à $\frac{\nu_D}{\nu_H}$ (rotation plane)

Conclusions :

Sur les 15 vibrations actives en I.R et Raman, 10 ont été enregistrées. D'autre part :

Pour les ions acétates : l'ordre des modes de librations par fréquence décroissante est :

ν rotation plane (rocking) > ν balancement (wagging) > ν torsion (twisting)

-- Pour les molécules d'eau H_2O_I , en pont sur les ions acétates :
la fréquence du mode de torsion est très inférieure à celle des deux autres modes, et l'ordre, par fréquence décroissante est identique

▼ rotation plane > ▼ balancement >> ▼ torsion

-- Pour les molécules d'eau H_2O_{II} , en pont sur les molécules H_2O_I :
l'ordre, par fréquence décroissante, est inversé pour les modes de rotation plane et de balancement. La fréquence du mode de torsion reste toujours très inférieure aux deux précédentes :

▼ balancement > ▼ rotation plane >> ▼ torsion

On peut donc conclure, que seules les mesures en lumière polarisée permettent une attribution certaine des fréquences situées dans le domaine des modes de balancement ou de rotation plane des molécules d'eau coordonnées.

Il serait intéressant de vérifier sur d'autres composés hydratés, si un critère, tel que le type de pont hydrogène, permet une première attribution. A ce titre, nous avons rassemblé dans le tableau III-12, les différences caractéristiques qui sont apparues dans les spectres I.R. et Raman.

Remarque importante

Le spectre Raman de la solution saturée de CH_3COOLi , $2H_2O$ à $30^\circ C$ présente une raie faible à 866 cm^{-1} , attribuable à un des modes de libérations H_2O . L'existence de tels modes dans les solutions d'électrolyte a déjà été signalé par WALRAFEN (131).

Différences observées entre les 2 types de ponts d'hydrogène des molécules d'eau

	Pont H sur deux acétates $O H \dots O = 2,76 \text{ \AA}$	Pont H sur deux H_2O $O H \dots O = 2,80 \text{ \AA}$
Modes internes de valence	Accord des fréquences I.R. et Raman Intensité $(\nu_3) \simeq 2 \text{ Int. } (\nu_1)$	Intervention des fréquences I.R. et Raman Intensité $(\nu_3) \simeq \text{Intensité } (\nu_1)$
Modes de librations	$\nu_{\text{rot. plane}} > \nu_{\text{balanct.}}$	$\nu_{\text{balanct.}} > \nu_{\text{rot. plane}}$
Evolution avec la température	Intensité des bandes passe par un maximum vers $150^\circ K$	Légère décroissance des intensités avec la température

2 - 2 - ION COMPLEXE formé par les liaisons métal-oxygène.

2 - 2 - 1 - Mise en évidence

Les liaisons métal-oxygène dans les cristaux, en particulier hydratés, sont actuellement très étudiées. De nombreux travaux en I.R. non polarisé, par exemple (43), (133), (134), (135), (141), (143), ont établi le caractère partiellement covalent de la liaison.

Il est certain que, dans les sels d'acides carboxyliques, la liaison métal-oxygène n'est pas purement ionique. Une étude récente de poudres de formiate de cuivre tétrahydraté (132) attribue des fréquences comprises entre 300 et 400 cm^{-1} aux modes de valence Cu-O, pour des distances métal-oxygène de l'ordre de 2 Å .

Dans l'acétate de lithium dihydraté, un nombre de bandes I.R. et Raman, non attribuées aux modes internes des groupements eux-mêmes et aux pivotements, et situées entre 70 et 500 cm^{-1} , nous amène à envisager l'existence d'un ion complexe formé autour des ions lithium par les groupements les plus voisins.

Un ion lithium se situe au centre d'un tétraèdre, dont les sommets sont occupés par deux atomes d'oxygène de deux ions acétates (du plan yoz), et par deux molécules d'eau H_2O_{II} (sur l'axe Ox, de part et d'autre du plan yOz) .

Les distances du lithium aux atomes d'oxygène des divers groupements sont :



La maille contient deux tétraédres de ce type, accolés par l'arête supportant deux molécules H_2O_{II} . A partir d'un ion complexe constitué par cet ensemble $[Li_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]^{--}$, de symétrie mmm (Fig.III-4), on peut engendrer, par le groupe des translations, tous les "complexes" du même type du cristal .

Nous analyserons donc les vibrations de type "internes" de cet ensemble.

Remarque :

En dehors de ces liaisons entre plus proches voisins, il existe certainement des interactions lithium-lithium, ces atomes étant seulement distants de $2,9\text{\AA}$. Cette distance est toutefois supérieure à celle séparant les atomes métalliques des acétates de Cuivre (113) ou de Chrome (114) égale à $2,64\text{\AA}$. Pour ces sels monohydratés, la structure dimère à l'état solide conduit, suivant les auteurs, à la possibilité d'existence d'une véritable liaison métal-métal (144), ou à une interaction relativement faible (145), cette dernière hypothèse étant considérée comme la plus vraisemblable (146) .

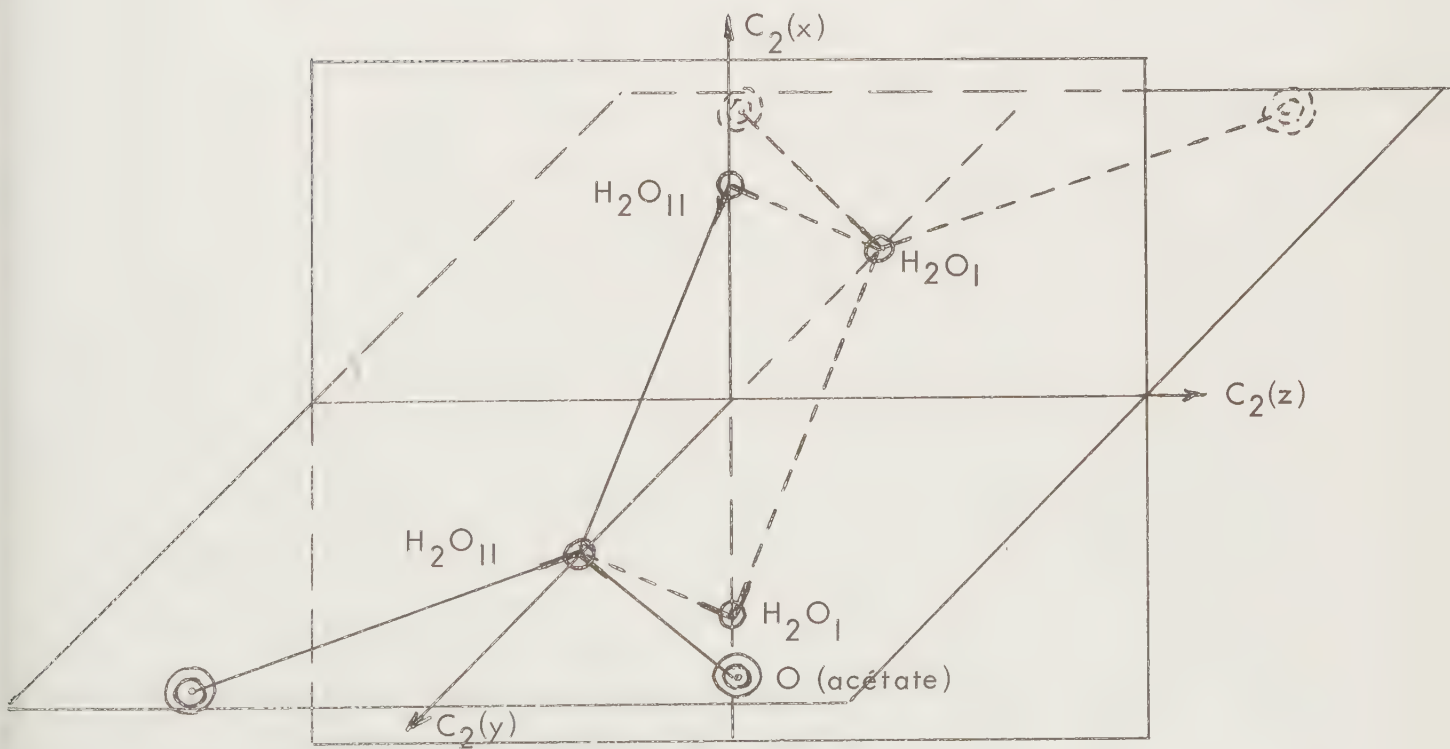
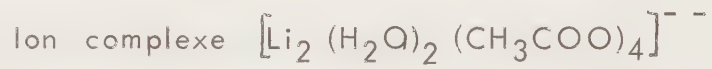
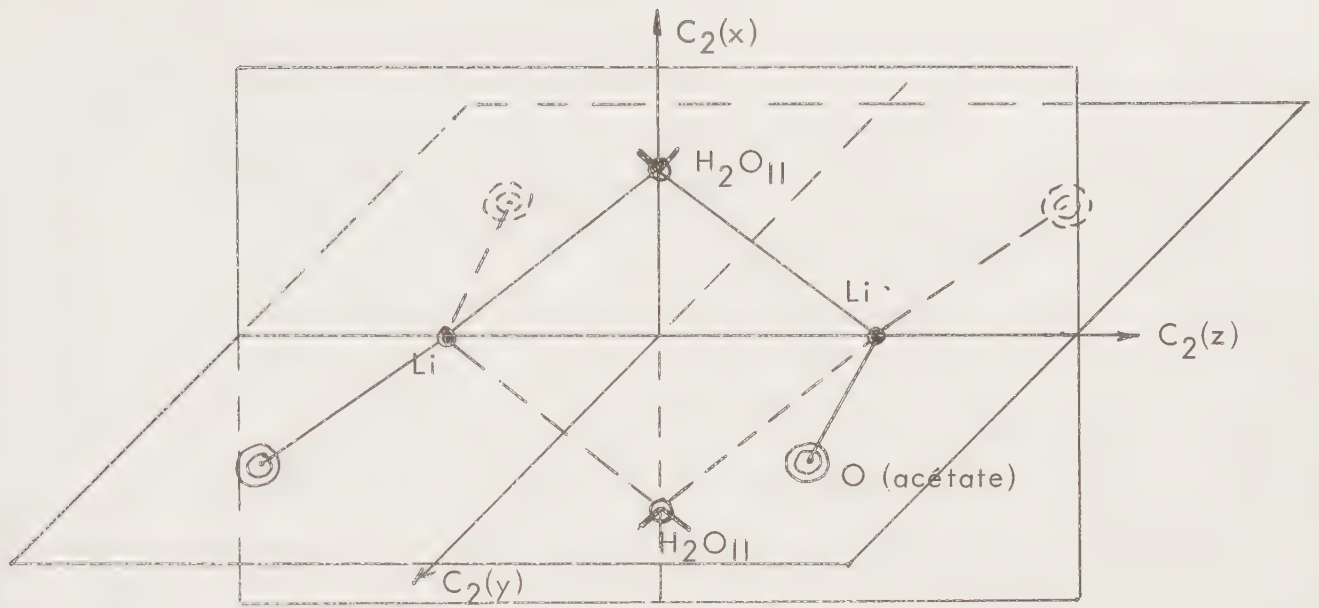
2 - 2 - 2 - Analyse vibrationnelle de $[Li_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]^{--}$

Formé de 8 "atomes", ce groupement admet pour représentation de l'ensemble des modes (Tableau III-13) :

$$\Gamma_{nc} = 4 A_g \oplus 2 B_{1g} \oplus 3 B_{2g} \oplus 3 B_{3g} \oplus A_u \oplus 4 B_{1u} \oplus 4 B_{2u} \oplus 3 B_{3u}$$

Ces 24 vibrations ne viennent pas s'ajouter aux vibrations dénombrées pour la maille prise dans son ensemble. Elles sont

Fig. III - 4.



Ponts d'Hydrogène

T A B L E A U III - 13

Analyse vibrationnelle du motif $\text{Li}_2(\text{OAc})_4 (\text{H}_2\text{O})_2$

Sym	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	σ_{xy}	σ_{zx}	σ_{yz}	n_i	T	P	n'_i	Activité		
												I.R.	Raman	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	4	-	-	4		$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	ν'_1 à ν'_4
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	2	-	1	1		α_{xy}	ν'_5
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	3	-	1	2		α_{zx}	ν'_6 à ν'_7
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	3	-	1	2		α_{yz}	ν'_8 à ν'_9
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-	-	1		-	ν'_{10}
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	1	1	4	1	-	3		T_z	ν'_{11} à ν'_{13}
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	4	1	-	3		T_y	ν'_{14} à ν'_{16}
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	-1	3	1	-	2		T_x	ν'_{17} à ν'_{18}
								<u>24</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>18</u>			

issues de la représentation Γ_I , des modes de translation du cristal, les molécules d'eau étant supposées réduites en leur centre de gravité, les ions acétates à l'atome d'oxygène le plus proche du lithium. Elles font intervenir :

- les 3 translations des ions acétates, soit 12 modes
- les 3 translations des ions lithium, soit 6 modes
- les 3 translations des deux molécules H_2O_{II} , soit 6 modes

La représentation des 18 modes "internes" est :

$$\Gamma_{n_{1c}} = 4 A_g \oplus 1 B_{1g} \oplus 2 B_{2g} \oplus 2 B_{3g} \oplus A_u \oplus 3 B_{1u} \\ \oplus 3 B_{2u} \oplus 2 B_{3u}$$

L'attribution des fréquences I.R et Raman à ces différents modes ν_1^i à ν_{18}^i (tableau III-14) a été effectuée d'après les règles de sélection, et à partir de l'analyse vibrationnelle d'un groupement plus simple $Li (OAc)_2 (H_2O)_2^{(*)}$ de symétrie $mm2$, composé des deux ions acétates et des deux molécules d'eau les plus proches d'un atome de lithium. Ce groupement primitif vibre suivant neuf modes normaux "internes". Les 18 modes internes de vibrations du groupement définitif proviennent en partie du couplage des modes de deux ensembles primitifs par l'introduction du centre de symétrie, une rérépartition de certains modes, au point de vue type de symétrie, s'effectuant du fait de la mise en commun des deux molécules d'eau.

Tous les modes attendus n'ont pas été détectés, essen-

(*) : "OAc " est l'abréviation prise, à partir de là, pour " CH_3COO ".

Modes " internes " du groupement complexe $\text{Li}_2 (\text{OAc})_4 (\text{H}_2\text{O})_2$

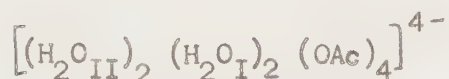
Activité	Type de symétrie	Fréquence cristal	Attribution
N A M A R	ν_1	—	(Li - OAc) valence symétrique
	ν_2	—	(Li - OAc) déformation symétrique
	ν_3	251 (m)	(Li - H ₂ O) valence symétrique
	ν_4	174 (m)	(Li - H ₂ O) déformation symétrique
	$B_{1g} \nu_5$	101 (tf)	torsion
	ν_6	—	(Li - H ₂ O) valence antisymétrique
	$B_{2g} \nu_7$	—	(Li - H ₂ O) rotation plane
	ν_8	—	(Li - OAc) valence antisymétrique
	$B_{3g} \nu_9$	—	(Li - OAc) rotation plane
	$A_u \nu_{10}$	Inactif	torsion
I N F R A R O U G E	ν_{11}	340	(Li - OAc) valence symétrique
	$B_{1u} \nu_{12}$	152	(Li - OAc) déformation symétrique
	ν_{13}	—	(Li - H ₂ O) valence symétrique
	ν_{14}	176	(Li - H ₂ O) déformation symétrique
	$B_{2u} \nu_{15}$	498	(Li - OAc) valence antisymétrique
	ν_{16}	—	(Li - OAc) rotation plane
	ν_{17}	403	(Li - H ₂ O) valence antisymétrique
	$B_{3u} \nu_{18}$	182	(Li - H ₂ O) rotation plane

tiellement en Raman, du fait de la faible diffusion du cristal. Cependant :

- sur 8 modes actifs en I.R., 6 ont été déterminés
- sur 9 modes actifs en Raman, 3 ont été déterminés .

2 - 3 - Ponts d'hydrogène

Pour faire intervenir les deux ponts H, il faut considérer un motif



de symétrie mmm (Fig. III-4). Celui-ci se reproduit dans le cristal par la même translation que le groupement complexe précédemment analysé.

En toute première approximation, les longueurs des liaisons de ce motif étant nettement supérieures (2,80 Å) à celle du motif précédent, on supposera une indépendance relative de certains modes vibrationnels des deux complexes. Tous les modes ne sont pas distincts du fait de la présence, dans ces deux modèles, de groupements communs.

Ce modèle, dont l'analyse vibrationnelle est incluse dans le tableau III-15, ne peut servir qu'à un essai de justification de la présence de certaines raies Raman basse fréquence, qui, d'après les travaux de REID (137) peuvent être attribuées aux vibrations OH - - - O. De telles raies basse fréquence, dans le domaine 60-300 cm⁻¹, ont été déjà analysées comme appartenant à des modèles formés par des ponts H, en particulier (138), (139), (131).

Analyse vibrationnelle d'un motif crée par les ponts H (H₂O_{II})₂ (H₂O_I)₂ (Oac)₄

mm	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	σ_{xy}	σ_{zx}	σ_{yz}	n _i	T	P	n ⁱ _i	Activité		
													I.R.	Raman	
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1	4	-	-	4		$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	ν''_1 à ν''_4
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	3	-	1	2		α_{xy}	ν''_5, ν''_6
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	2	-	1	1		α_{zx}	ν''_7
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	3	-	1	2		α_{yz}	ν''_8, ν''_9
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-	-	1		-	ν''_{10}
B _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	4	1	-	3		-	ν''_{11} à ν''_{13}
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	4	1	-	3		-	ν''_{14} à ν''_{16}
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	3	1	-	2		-	ν''_{17}, ν''_{18}
									<u>24</u>	<u>-3</u>	<u>-3</u>	<u>18</u>			

D'après (137), la longueur des ponts d'hydrogène de ce cristal (2,76 et 2,80 Å) entraînerait des fréquences, pour les modes "de valence" OH - - - O, inférieures à 110 cm^{-1} . De telles valeurs n'ont été mises en évidence qu'en diffusion Raman ; le spectre de réflexion IR obtenue jusqu'à 20 cm^{-1} ne présente aucune raie, certainement à cause de la faiblesse de celles-ci. Des mesures à très basse température, en réflexion ou en transmission, dans cette région, seront très utiles pour confirmer nos hypothèses.

La comparaison des tableaux III-15 et II-8 nous conduit à proposer d'attribuer à notre modèle les fréquences observées suivantes :

type de symétrie	fréquence en cm^{-1}
$B_{1g} (\alpha_{xy})$	69 (TF)
$B_{2g} (\alpha_{xz})$	69 (n)
$B_{3g} (\alpha_{yz})$	63 (mf)

2 - 4 - Remarque importante relative au spectre Raman de la solution saturée dans l'eau à 30°C.

On relève dans le spectre Raman de la solution (tableau II-8) un certain nombre de fréquences qui apportent la certitude de l'existence dans celle-ci, de l'ion complexe mis en évidence dans le cristal :

— Une raie fine très nette à 356 cm^{-1} , attribuée à la vibration ν_1 valence symétrique (Li-OAc) le démontre clairement. A côté de cette raie très nette, des raies faibles apparaissent à 384 et 284 cm^{-1} .

— Une certaine variation de concavité vers 200 cm^{-1} se manifeste sur la raie large de diffusion Rayleigh. BLATZ et Coll. (136) ont détecté, dans une solution 10,2 M $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, une raie Raman à 185 cm^{-1} , et l'ont attribuée à une vibration de pont H entre l'eau et le groupement carboxyle. Dans notre cas, nous rapprocherons cette raie très faible de la bande Raman trouvée, pour le cristal, à 174 cm^{-1} , et attribuée à (Li-OH_2) déformation symétrique.

2 = 5 - Attribution des fréquences harmoniques ou de combinaison

C'est un problème très complexe, car il suppose de prendre en considération un nombre très important de modes. Il importerait de faire une analyse du groupe spatial fini du cristal en prenant en considération plus d'une cellule unitaire.

En fait nous nous contenterons de faire une analyse d'après le groupe facteur, en précisant que celle-ci n'est qu'une approximation très criticable, car elle implique l'hypothèse que le vecteur d'onde k est égal à zéro, ce qui n'est pas forcément vrai dans le cas des fréquences de combinaisons.

Les propriétés de multiplication des représentations

T A B L E A U III - 16

Table de multiplication (groupe D_{2h})

$A \times A = A$	$B \times B = A$	$A \times B = B$
$g \times g = g$	$u \times u = g$	$u \times g = u$
Pour A ou B :		
$1 \times 1 = 1$	$2 \times 2 = 1$	$1 \times 2 = 3$
$2 \times 3 = 1$	$1 \times 3 = 2$	$3 \times 3 = 1$
En particulier sont actifs en IR et inactifs en Raman :		
$\begin{array}{c} A_u \times B_{3g} \\ \boxed{A_g \times B_{3u}} \end{array}$	$\left. \begin{array}{c}) \\) \end{array} \right\} B_{3u} (T_x)$	
$\begin{array}{c} A_u \times B_{2g} \\ \boxed{A_g \times B_{2u}} \end{array}$	$\left. \begin{array}{c}) \\) \end{array} \right\} B_{2u} (T_y)$	
$\begin{array}{c} A_u \times B_{1g} \\ \boxed{A_g \times B_{1u}} \end{array}$	$\left. \begin{array}{c}) \\) \end{array} \right\} B_{1u} (T_z)$	

Fréquences de combinaisons observées. Ions acétates

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$		//	$\times$	(B_{3u})	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$		//	γ	(B_{2u})	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$		//	z	(B_{1u})
obs.	Calc.	Attributions			obs.	Calc.	Attributions			Obs.	Calc.	Attributions		
1990	2000	$\nu_2(A_g) + \nu_{15}(B_{3u})$												
2415	2417	$\nu_2(A_g) + \nu_{14}(B_{3u})$			3370(*)									
4005	4015	$\nu_1(A_g) + \nu_{14}(B_{3u})$			4021	4047	$3\nu_2(B_{2u})$							
					4055	4073	$2\nu_2(A_g) + \nu_2(B_{2u})$							
					4202	4213	$\nu_2(B_{2u}) + 2\nu_3(B_{2u})$			4175	4275(?)	$3\nu_6(B_{1u})$		
					4297	4296	$3\nu_3(B_{2u})$							
4327	4342	$\nu_2(A_g) + \nu_{12}(B_{3u})$								4330	4390	$\nu_2(A_g) + \nu_7(B_{1u})$		
4388	4386	$3\nu_{13}$			4386	4394	$\nu_1(A_g) + \nu_3(B_{2u})$			4405*	4455	$2\nu_3(B_{2u}) + \nu_8(B_{1u})$		
4452	4424	$\nu_1(A_g) + \nu_{13}(B_{3u})$			5660					4425*	4491	$2\nu_3(A_g) + \nu_8(B_{1u})$		
					5820	5874	$2\nu_{13}(B_{3u}) + \nu_1(B_{2u})$			4700*	4770	$3\nu_8(B_{1u})$		
					5975	5912	$\nu_1(A_g) + \nu_1(B_{2u})$			5975*	5990	$\nu_1(A_g) + \nu_7(B_{1u})$		

limite de résolution 3 cm⁻¹

* valeur à la température de 83°K

τ = réflexion

Fréquences de combinaisons observées. Molécules d'eau

ν_{cm-1} // x (B_{3u})			ν_{cm-1} // y (B_{2u})			ν_{cm-1} // z (B_{1u})		
Obs.	Calc.	Attributions	Obs.	Calc.	Attributions	Obs.	Calc.	Attributions
			4835 *	4870	$\nu_1'(A_g) + \nu_2'(B_{2u})$	3330(r)	3340	$\nu_3'(B_{1u}) + 174 (A_g)$
			4900 *	4910	$\nu_2'(A_g) + \nu_3'(B_{2u})$	4825 *	4870	$\nu_2'(A_g) + \nu_3'(B_{1u})$
			5120 *			4980 *	5050	$\nu_2'(A_g) + 3320$
			6080 *					
			6275 *	6220	$\nu_1'(A_g) + \nu_1'(B_{2u})$			
6420	6480	$\nu_1''(A_g) + \nu_1''(B_{3u})$	6396 *	6560	$2\nu_2''(B_{3u}) + \nu_3''(B_{2u})$			
6515	6560	$\nu_1''(A_g) + 2 \nu_2''(B_{2u})$	6580 *	6570	$2\nu_2'(B_{2u}) + \nu_1'(B_{2u})$	6730 *	6780	$2\nu_2'(A_g) + 3320$

limite de résolution 4 cm^{-1}

* valeur à la température de 83°K

r = réflexion

irréductibles du groupe D_{2h} sont groupées dans le tableau III-16, qui précise en particulier les combinaisons d'ordre 2 qui seront actives en infrarouge. Des combinaisons d'ordre supérieur à 2 peuvent évidemment apparaître dans les spectres.

En dehors des règles de sélection, l'essai d'attribution est effectué en tenant compte :

— dans le cas des bandes déjà fines à 295°K, du déplacement éventuel des pics avec la température.

— dans le cas des bandes larges à 295°K, de la position des pics de structure fine apparaissant à 83°K.

Les tableaux III-17 et III-18 comparent, pour chaque direction de polarisation x , y ou z , les valeurs observées (Fig. II-16 et II-17) et calculées (sans tenir compte des coefficients d'anharmonicité) des fréquences des pics de combinaison provenant, soit des modes spécifiques aux ions acétates, soit de ceux des deux types de molécules d'eau.

Nos attributions semblent confirmer les calculs généraux de GRIBOV (140) pour les molécules polyatomiques, prévoyant que les intensités des fréquences harmoniques ou de combinaison augmentent en allant des vibrations valence-valence, à déformation-déformation et à valence-déformation.

C H A P I T R E I V

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA DISPERSION INFRAROUGE

DU MONOCRISTAL D'ACETATE DE LITHIUM DIHYDRATE

Une étude de l'évolution du spectre de réflexion de 300 cm^{-1} à 3600 cm^{-1} en fonction de la température variant de 295°K à 6°K nous a paru intéressante, afin de déterminer le comportement des différents types de mode, et de tirer des indications d'ordre général sur la variation des paramètres de dispersion.

A notre connaissance, aucune étude d'ensemble sur le domaine presque complet du spectre de vibration fondamental (300 à 3600 cm^{-1}) n'a été entreprise en réflexion sur des cristaux de ce type.

Pour le cristal de $\text{Li CH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, l'intervalle d'étude en température est important, puisque la température de fusion de ce corps est $T_F = 343^\circ\text{K}$. Si on s'exprime en coefficient de "température réduite"

$$\tau = \frac{T}{T_F}, \text{ notre étude correspond à } 0,017 \leq \tau \leq 0,86$$

A - RESULTATS EXPERIMENTAUX

En jouant à la fois sur la circulation d'hélium gazeux froid et sur la puissance envoyée dans la résistance de chauffage enroulée sur la partie haute de la queue porte-échantillon du cryostat, il est possible d'atteindre rapidement la température désirée sur le cristal.

La stabilisation de cette température à $\pm 1^\circ$ près pour 80°K est effectuée par la commande automatique du courant de chauffage envoyé dans la résistance du cryostat, par un dispositif à cellule photoélectrique et relais (147), en liaison avec le pont de mesure utilisé pour la détermination de la température.

Les paliers de température 6°K, 26°K, 50°K, 83°K, 140°K, 220°K, 295°K, ont été choisis. Pour chacun d'eux, le spectre complet de réflexion du cristal suivant les trois directions x, y, z a été enregistré.

Les figures IV-1 à IV-10 représentent les variations des bandes en fonction de la température. Le palier T = 50°K n'a pas été porté sur ces courbes afin de ne pas surcharger le tracé.

D'un point de vue général, la variation des bandes de réflexion s'atténue dès 60-70°K. A 6°K et 26°K, les courbes sont pratiquement identiques, aux erreurs expérimentales près. De nombreux enregistrements de contrôle permettent de donner les valeurs du pouvoir réflecteur maximum avec une précision relative de 3 %

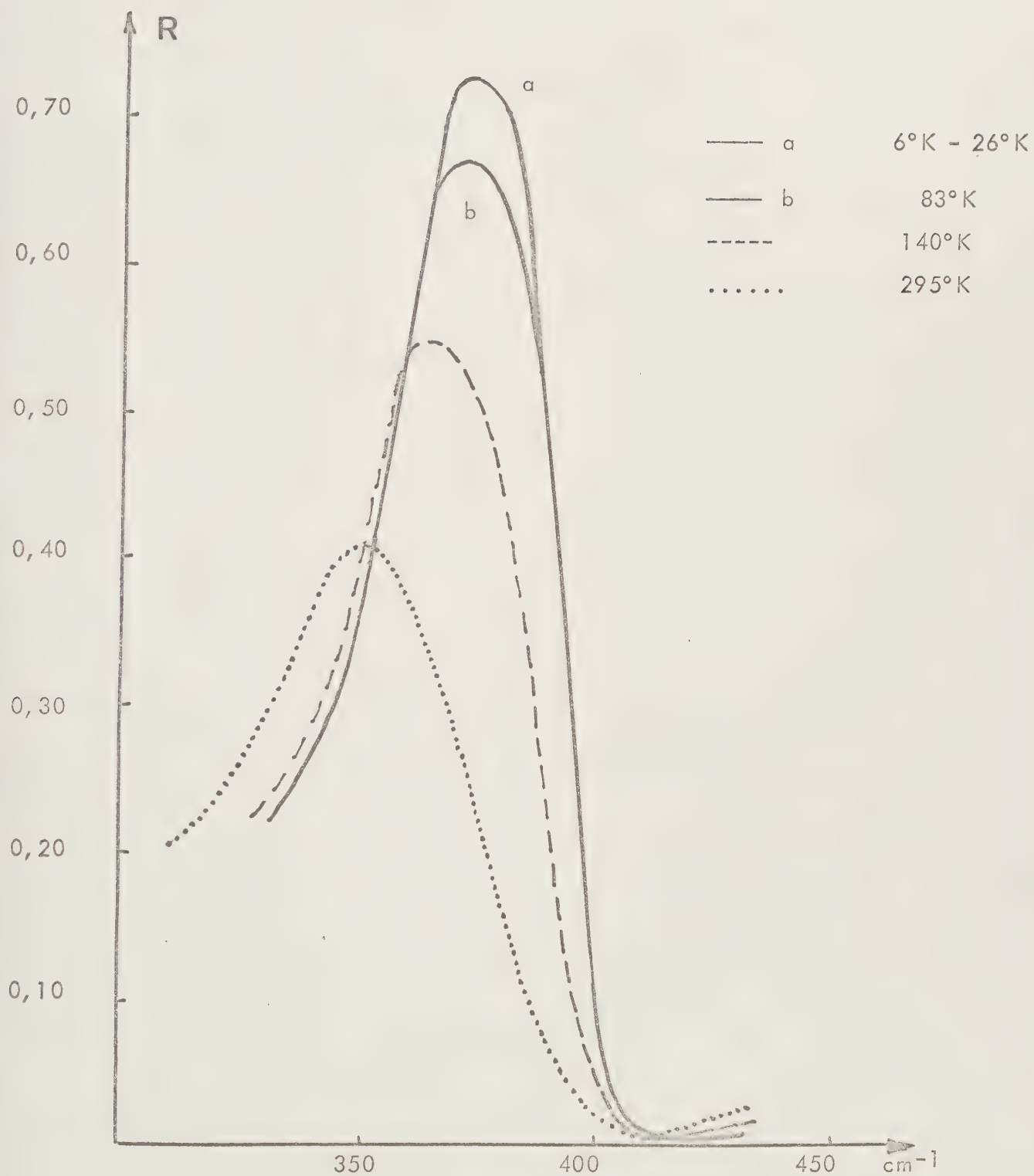


Fig. IV - 1. Zone de 300 à 450 cm^{-1} (direction z)

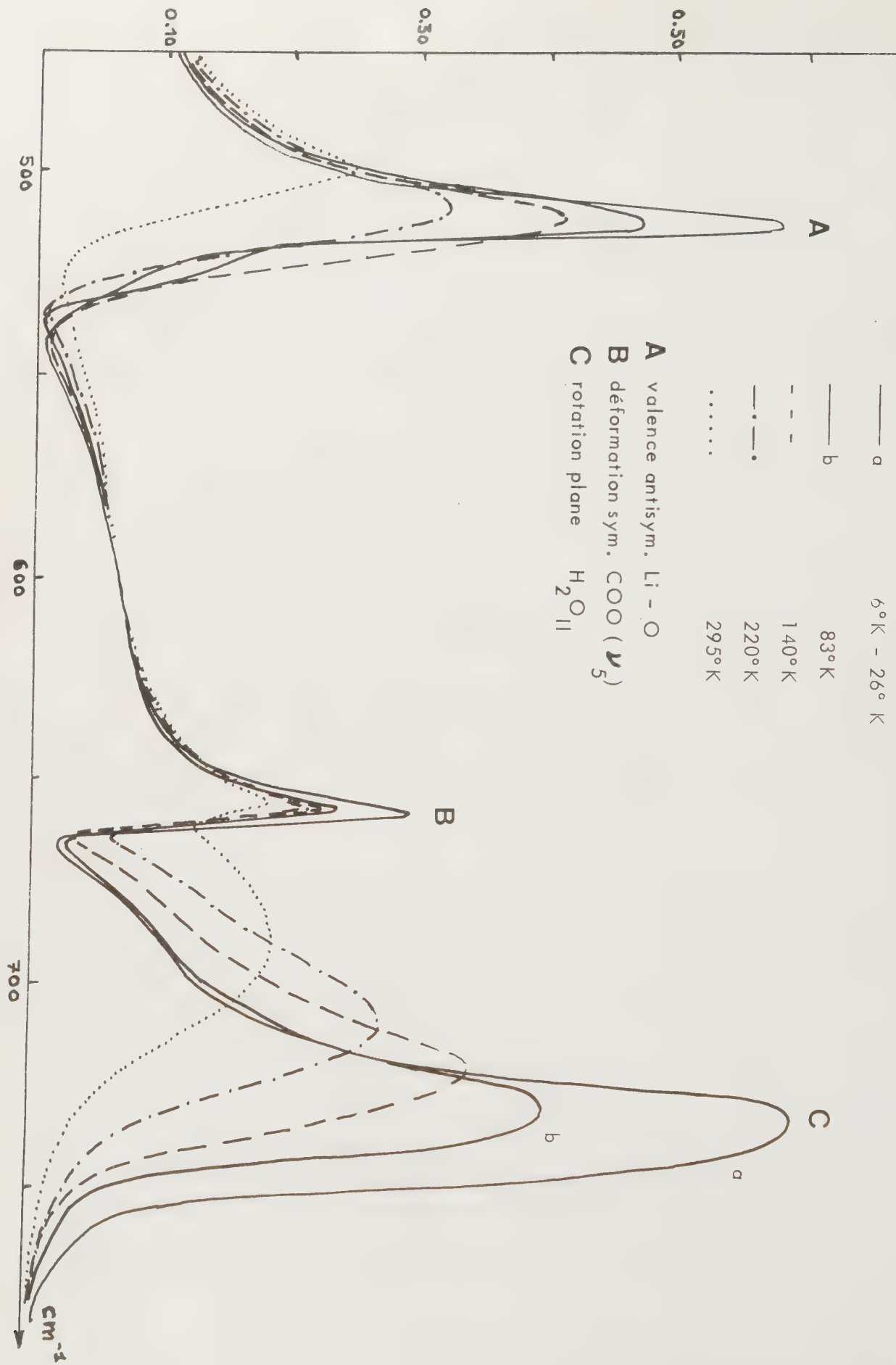


Fig. IV - 2. Zone de 450 à 850 cm^{-1} (direction y)

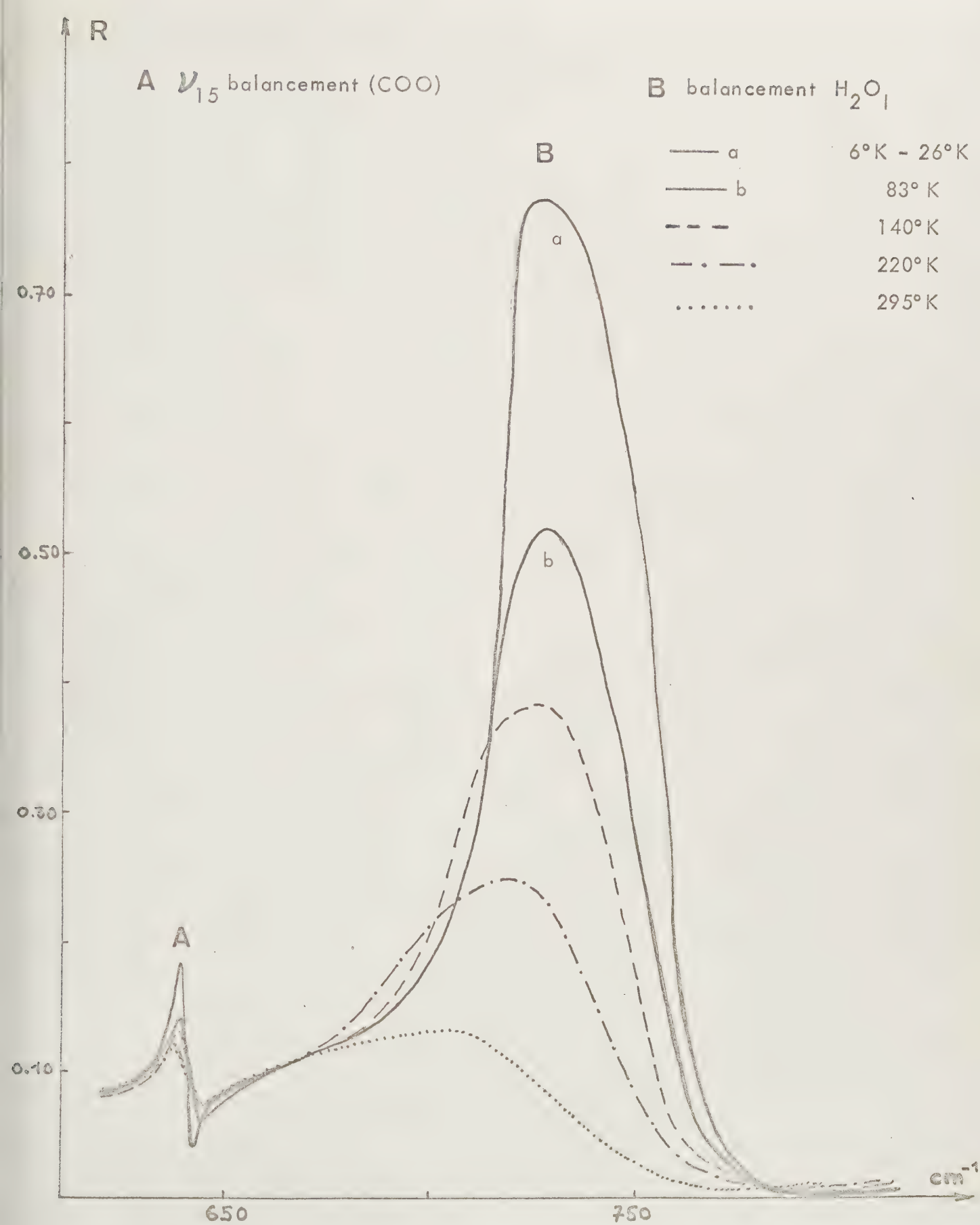


Fig. IV - 3. Zone de 600 à 850 cm⁻¹ (Direction x)

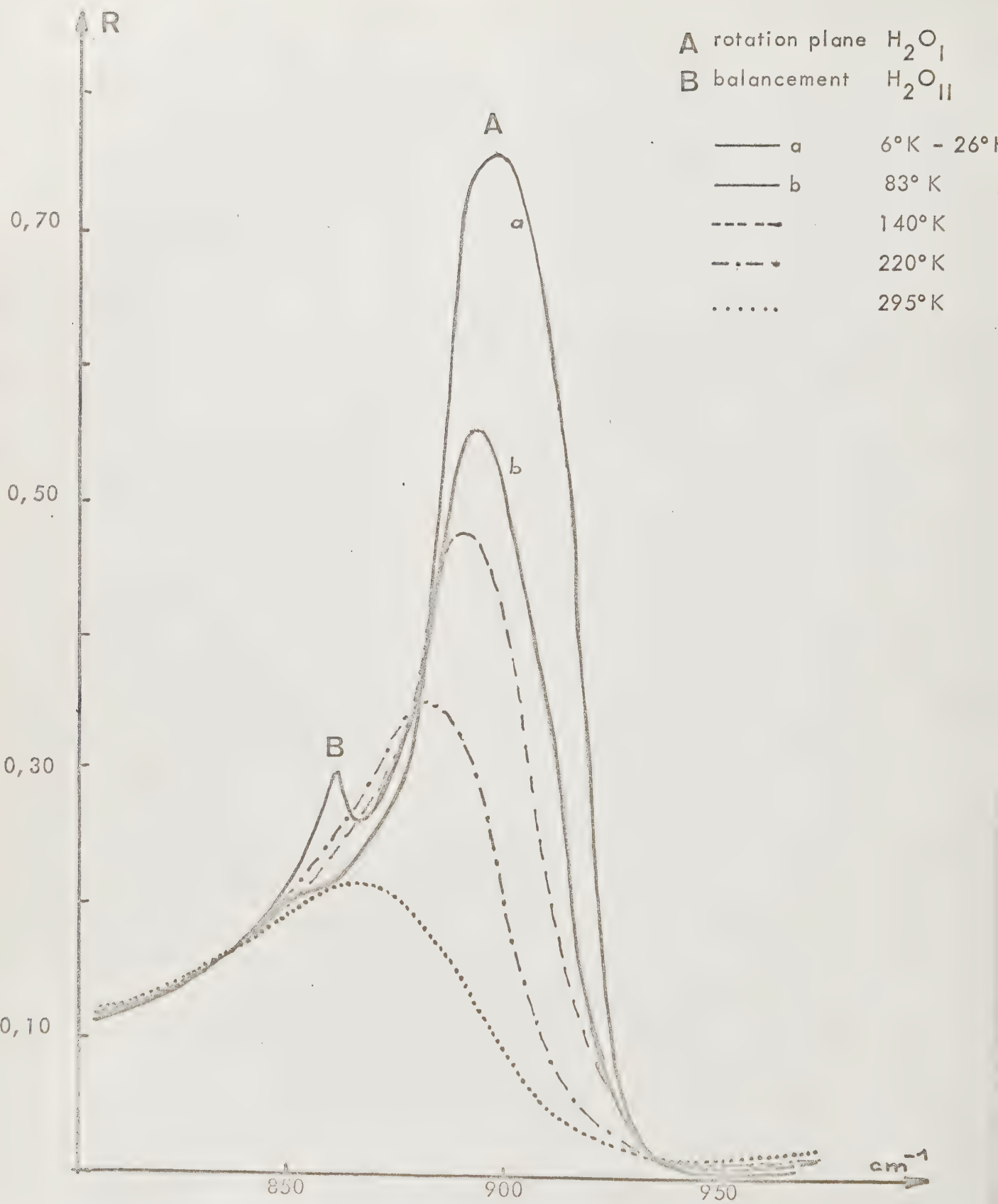


Fig. IV - 4. Zone de 800 à 1000 cm^{-1} (direction z)

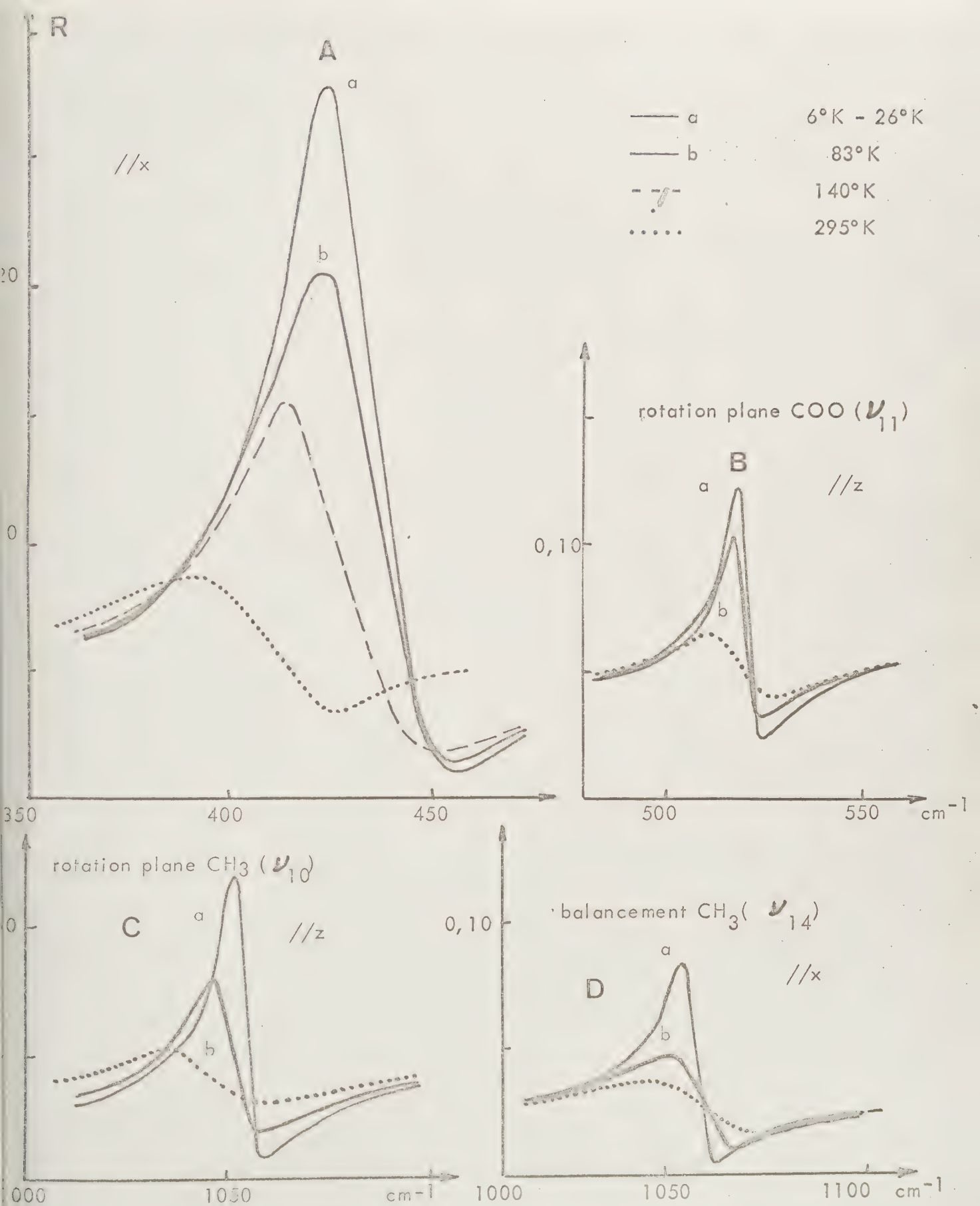


Fig. IV - 5. A - Mode de valence Li - O

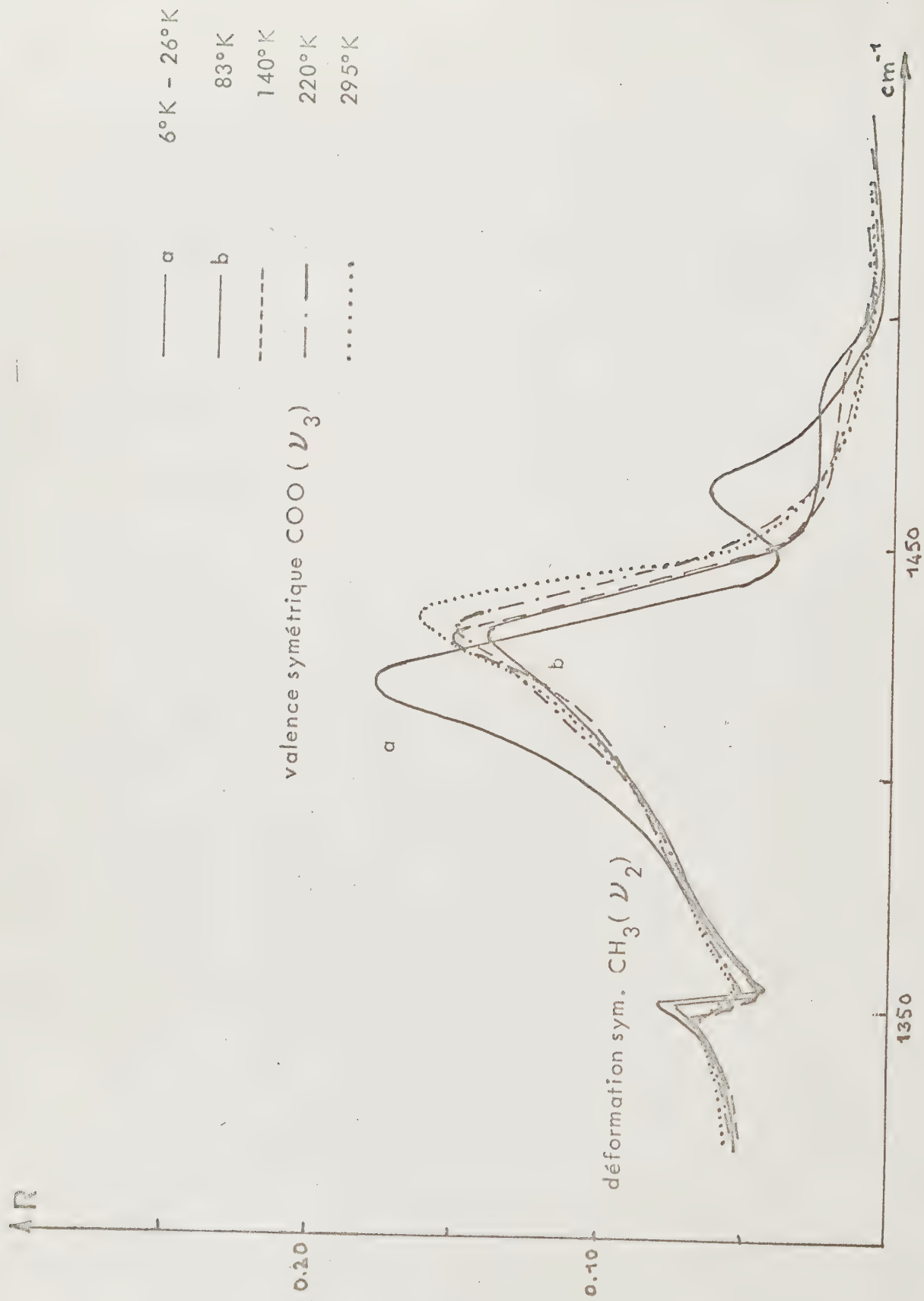


Fig. IV - 6. Zone de 1300 à 1550 cm⁻¹ (Direction y)

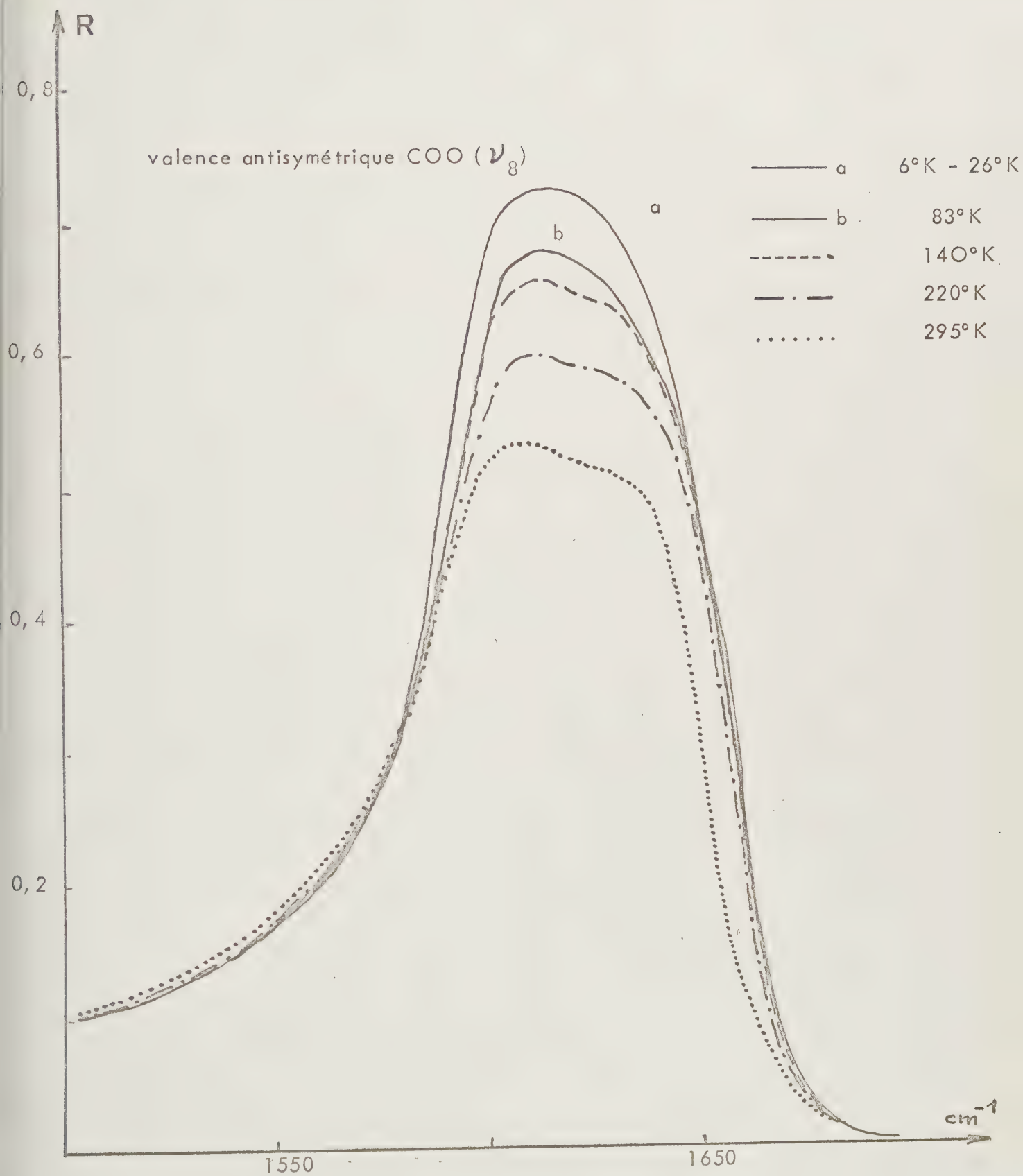


Fig. IV - 7. Zone de 1500 à 1700 cm⁻¹ (Direction z)

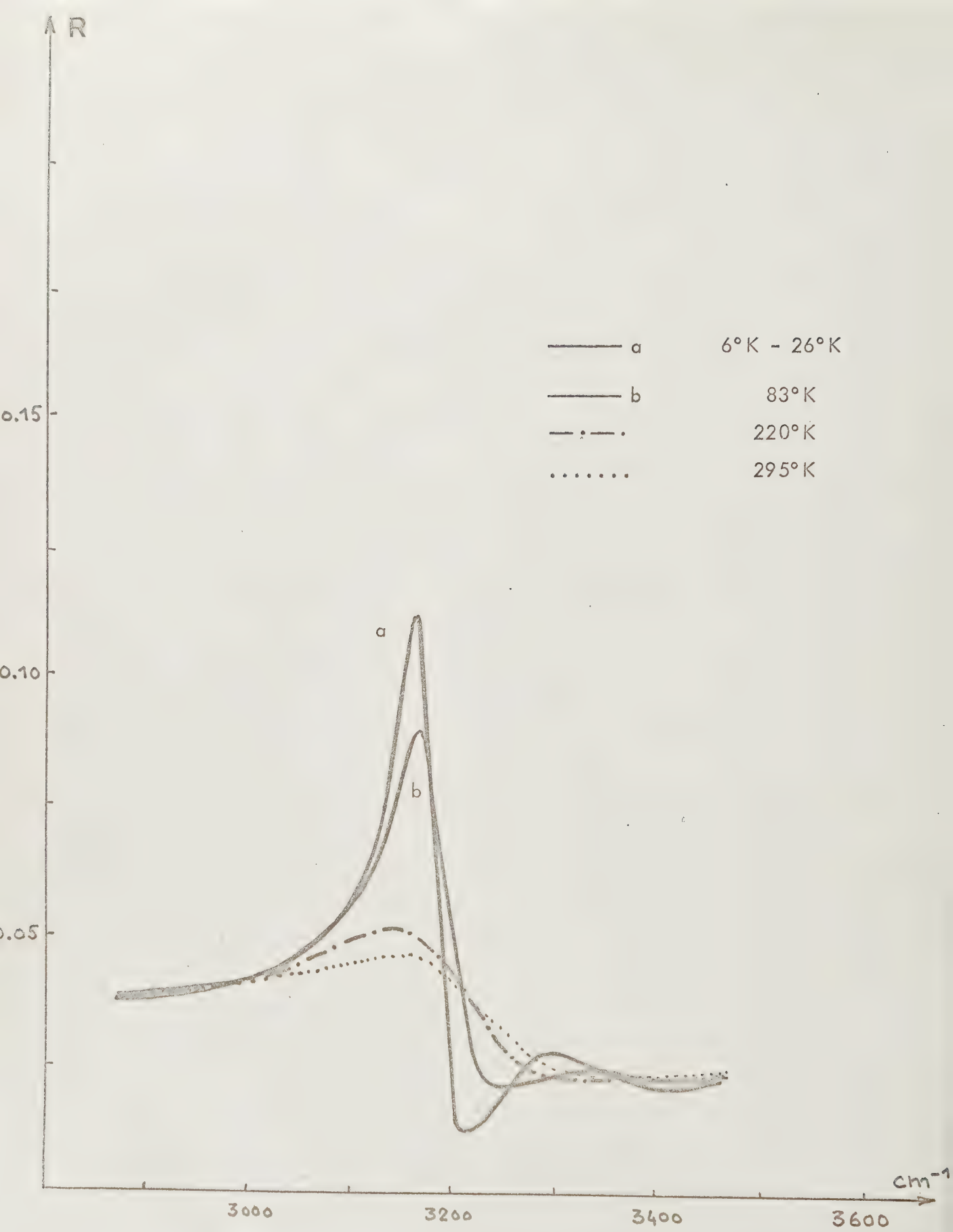


Fig. IV - 8. Zone 2900 - 3600 cm^{-1} (Direction x)

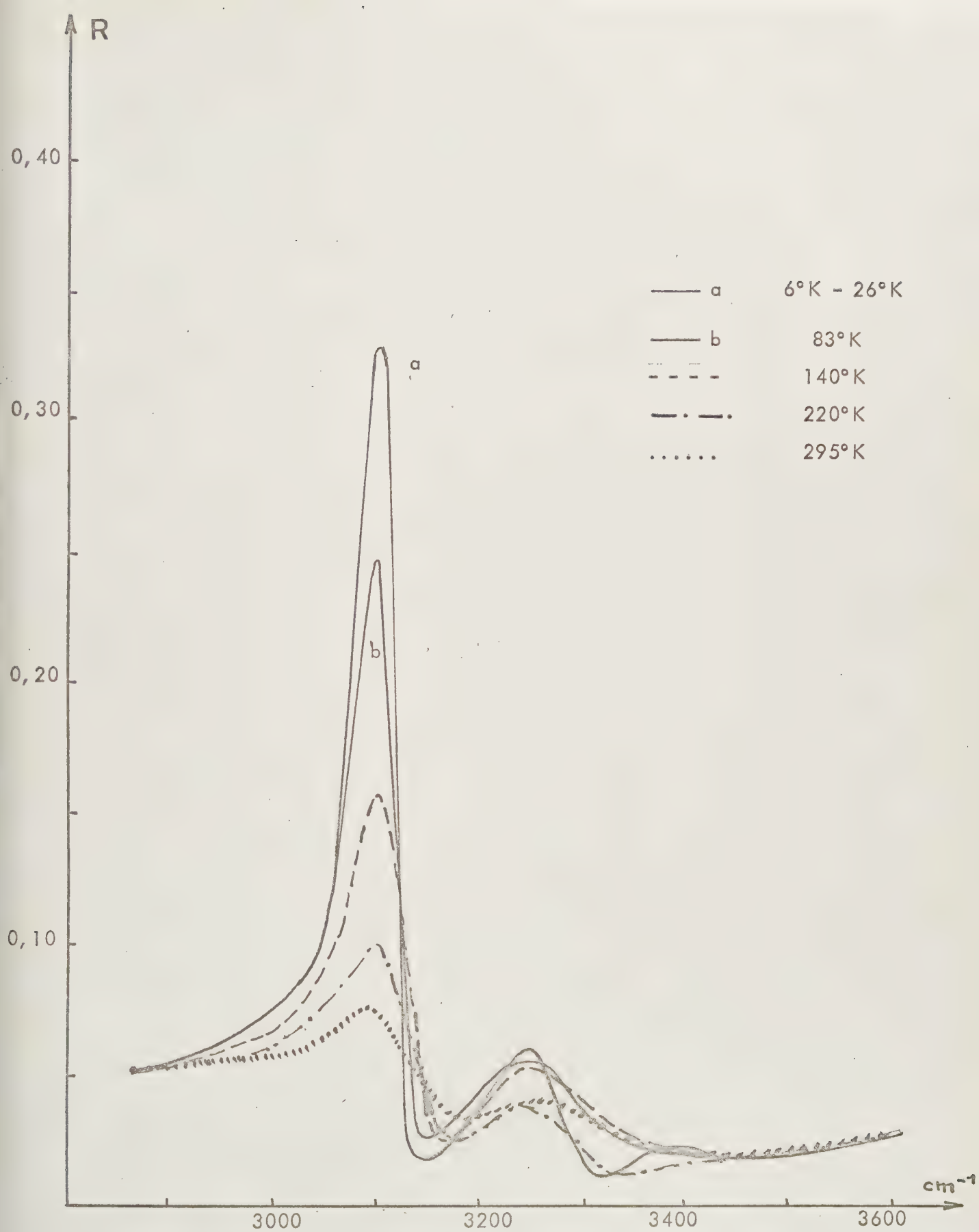


Fig. IV - 9. Zone 2900 - 3600 cm^{-1} (Direction y)

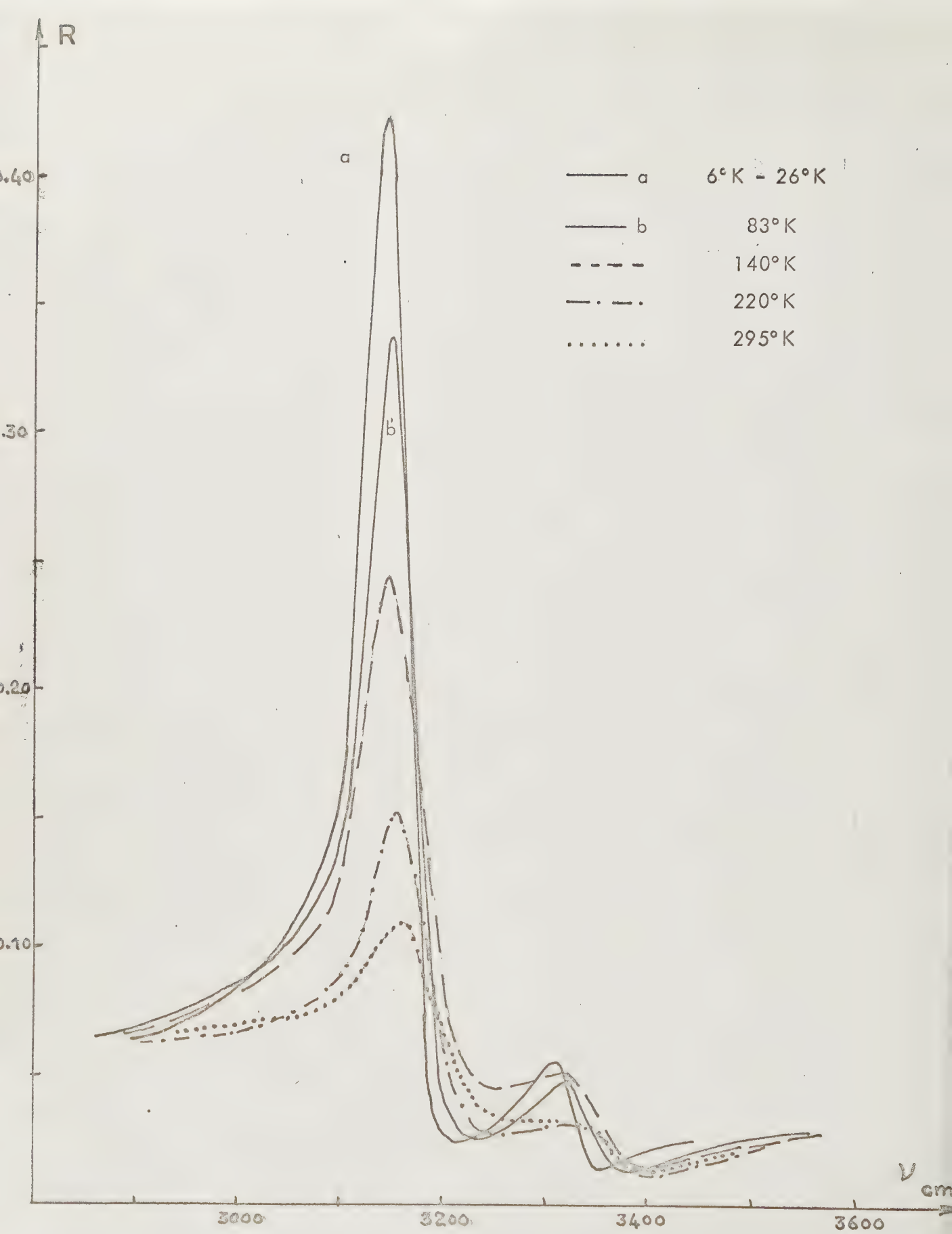


Fig. IV - 10. Zone 2900 - 3500 cm^{-1} (direction z)

Du point de vue qualitatif on peut déjà, par le sens du déplacement en fréquence du maximum de réflexion, distinguer deux types de bandes :

-- les bandes de vibrations internes des molécules d'eau de fréquences supérieures à 3000 cm^{-1} et la bande complexe attribuée au mode de valence symétrique ($-\text{COO}$) à 1432 cm^{-1} ont leur maximum qui se déplace vers les basses fréquences.

-- Toutes les autres bandes, correspondant soit aux vibrations internes des ions acétates, soit aux libérations des molécules d'eau coordonnées, soit aux modes de liaison métal-oxygène, ont leur maximum de réflexion, qui se déplace vers les hautes fréquences.

B - ETUDES DES PARAMETRES DE DISPERSION

Les paramètres de dispersion ν_j , $\Gamma_j = \gamma_j \cdot \nu_j$, $\Delta\epsilon_j$ ont été choisis et ajustés en tenant compte du spectre complet de 300 à 3600 cm^{-1} pour chaque palier de température :

Suivant la direction x , le calcul a été effectué avec 6 oscillateurs, correspondant à basse température à des variations de pouvoir réflecteur nettement différenciées ; suivant y , 10 oscillateurs sont nécessaires; suivant z , 8 oscillateurs.

Cependant nous savons d'après nos études Raman ou I.R. lointain que ce nombre d'oscillateurs est inférieur au nombre réel, essentiellement pour les directions principales x et z ; pour celles-ci il nous est donc impossible d'étudier de façon complète la variation avec la température de la constante diélectrique statique

$$\epsilon_s(T) = \epsilon_\infty(T) + \sum_j \Delta\epsilon_j$$

Quant à la constante diélectrique haute fréquence $\epsilon_\infty(T)$, les valeurs pour les trois directions, que nous avons déterminées à 295°K, conviennent pour le calcul théorique des spectres à tous les paliers de température considérés.

Ainsi la précision des mesures ne nous permet pas de déceler une variation éventuelle $\epsilon_\infty(T)$. Indiquons que les variations $\frac{d\epsilon_\infty}{dT}$ sont de l'ordre de $6.10^{-5}/^\circ\text{K}$ pour les cristaux de type NaCl, et de $16.10^{-5}/^\circ\text{K}$ pour les cristaux de type CsBr (148), (149).

1 - VARIATIONS DES FREQUENCES PROPRES (Fig. IV - 11 à IV - 14).

Il y a lieu de diviser en trois intervalles le domaine de température étudié. Chacun de ces intervalles correspond à un type de variation $\nu_j(T)$, ceci pour tous les modes observés. Les limites 70°K et 26°K varient cependant légèrement, suivant les modes.

— Pour $70^\circ\text{K} \leq T \leq 295^\circ\text{K}$,

On constate une variation linéaire des fréquences en fonction de la température. Si on extrapole la droite jusqu'à $T = 0^\circ\text{K}$, on obtient le coefficient B_j en cm^{-1} , et on peut écrire la loi de variation:

$$\boxed{\nu_j(T)_{\text{cm}^{-1}} = B_{j\text{cm}^{-1}} (1 - \alpha_j \cdot T)} \quad (4,1)$$

Le coefficient B_j correspond, suivant LEIBFRIED (150), (151), HAHN (152), COWLEY (88) à la fréquence "harmonique" (oscillateurs indépendants dans l'hypothèse harmonique).

— Pour $26^\circ\text{K} \leq T \leq 70^\circ\text{K}$,

La variation cesse d'être linéaire, pour devenir plus lente suivant une courbe, dont le rayon de courbure semble d'autant plus grand que le mode, pour un groupement donné, se situe à une fréquence faible.

— Pour $T < 26^\circ\text{K}$,

La fréquence ν_j ne varie plus, et cette portion de courbe permet de déterminer, par extrapolation, la valeur de la fréquence réelle

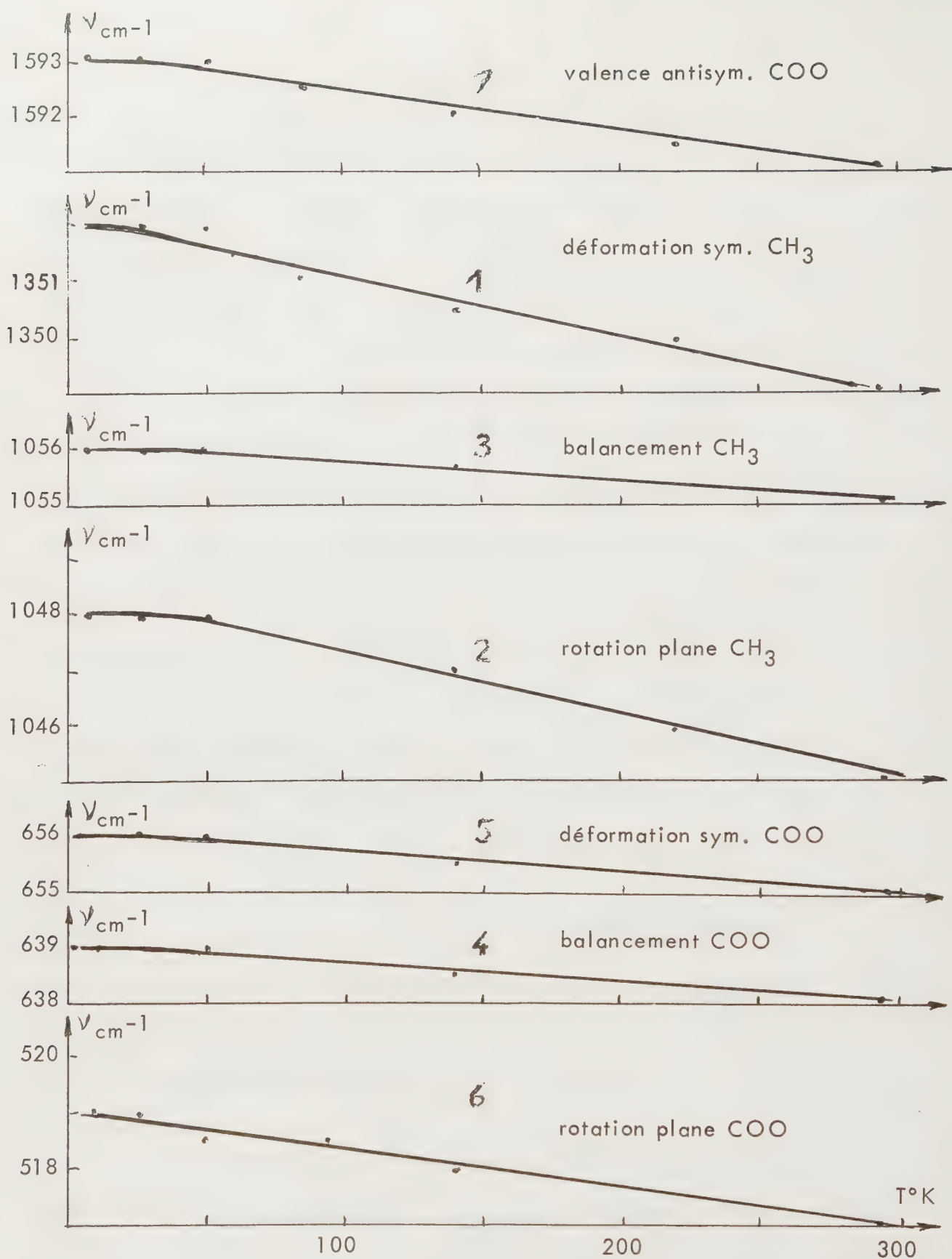


Fig. IV - 11. Glissements de fréquence des modes relatifs aux ions acétates

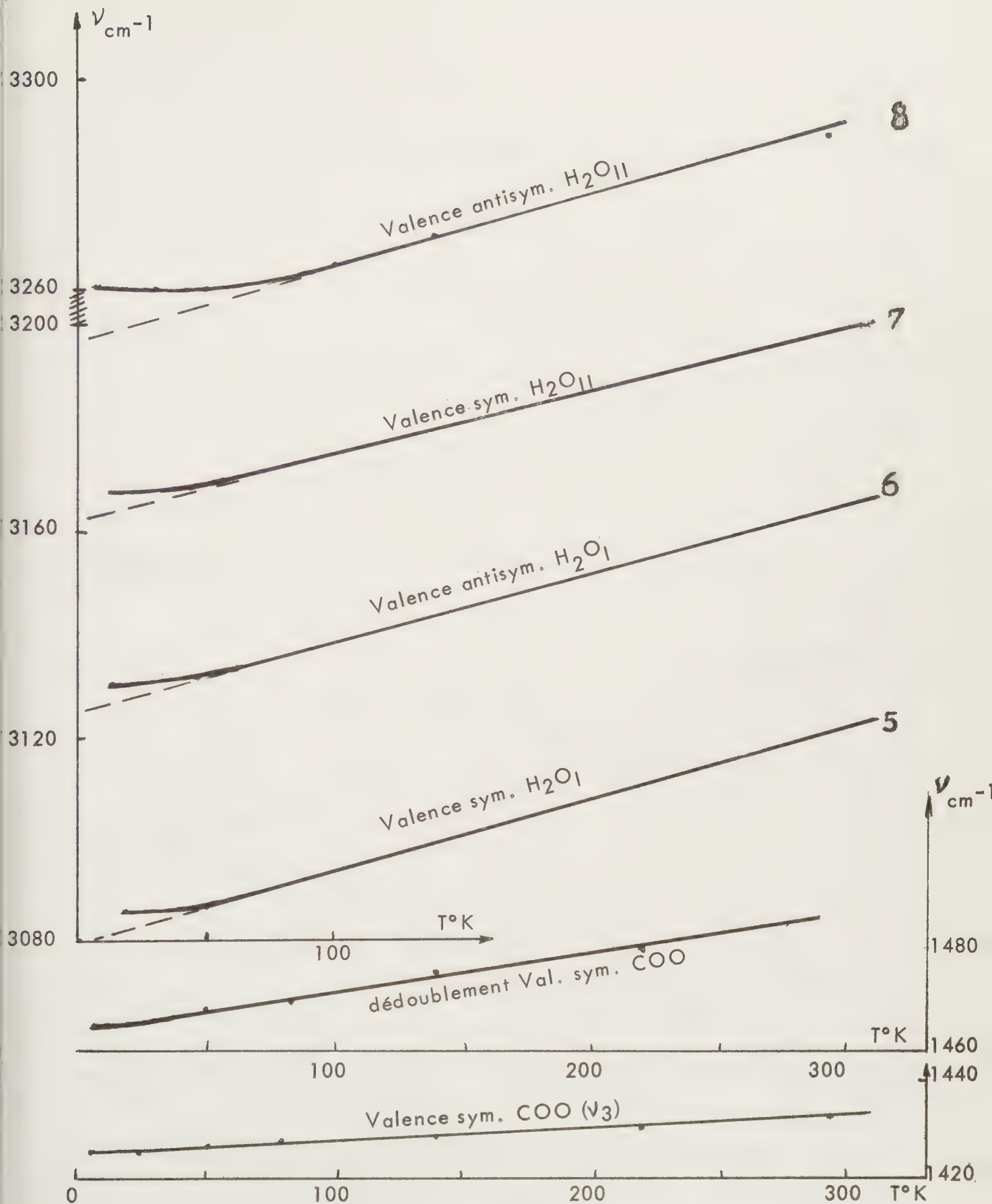


Fig. IV - 12. Glissement de fréquence des modes influencés
par les ponts d'hydrogène

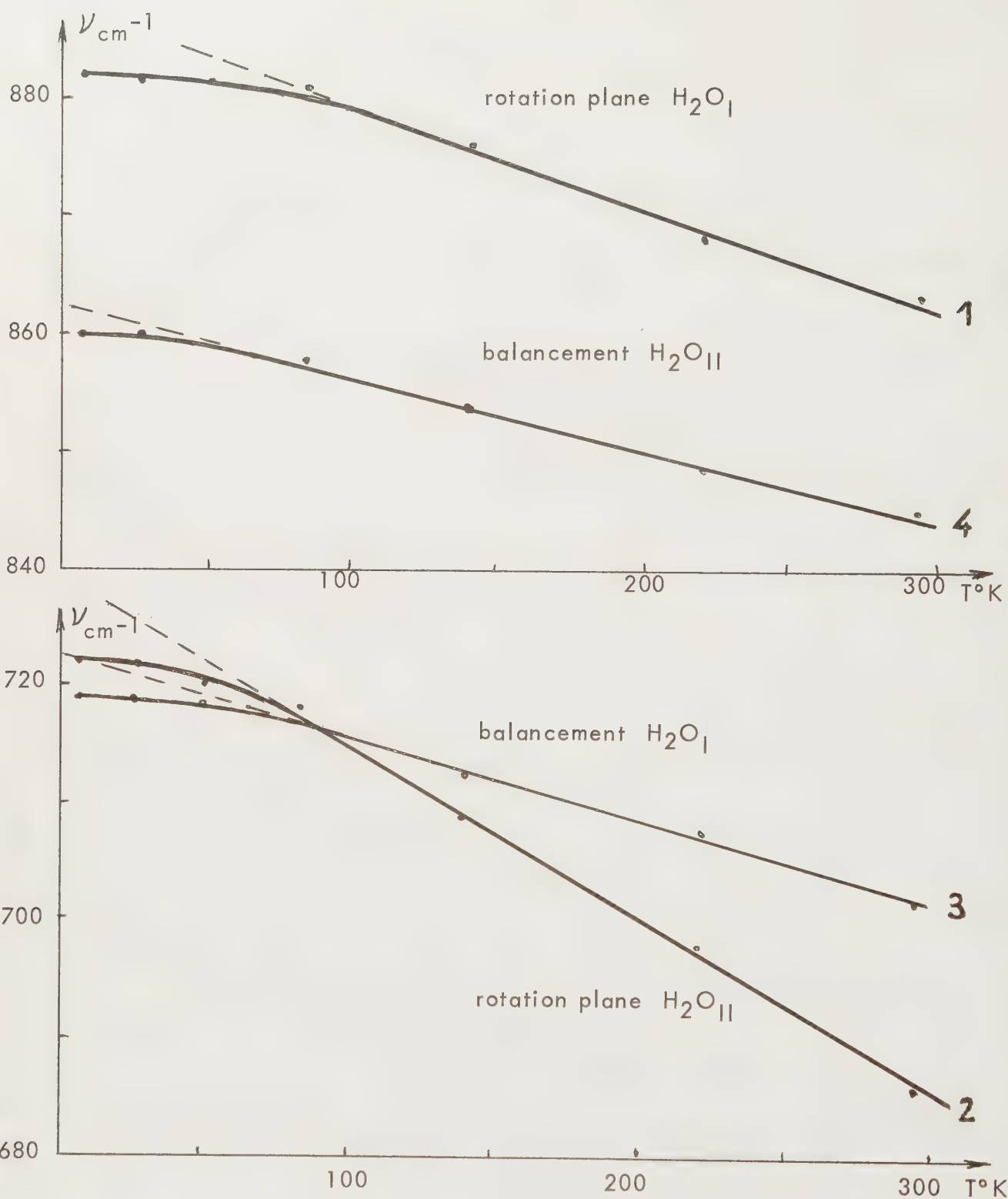


Fig. IV - 13. Glissements de fréquence des modes de libration des molécules H_2O

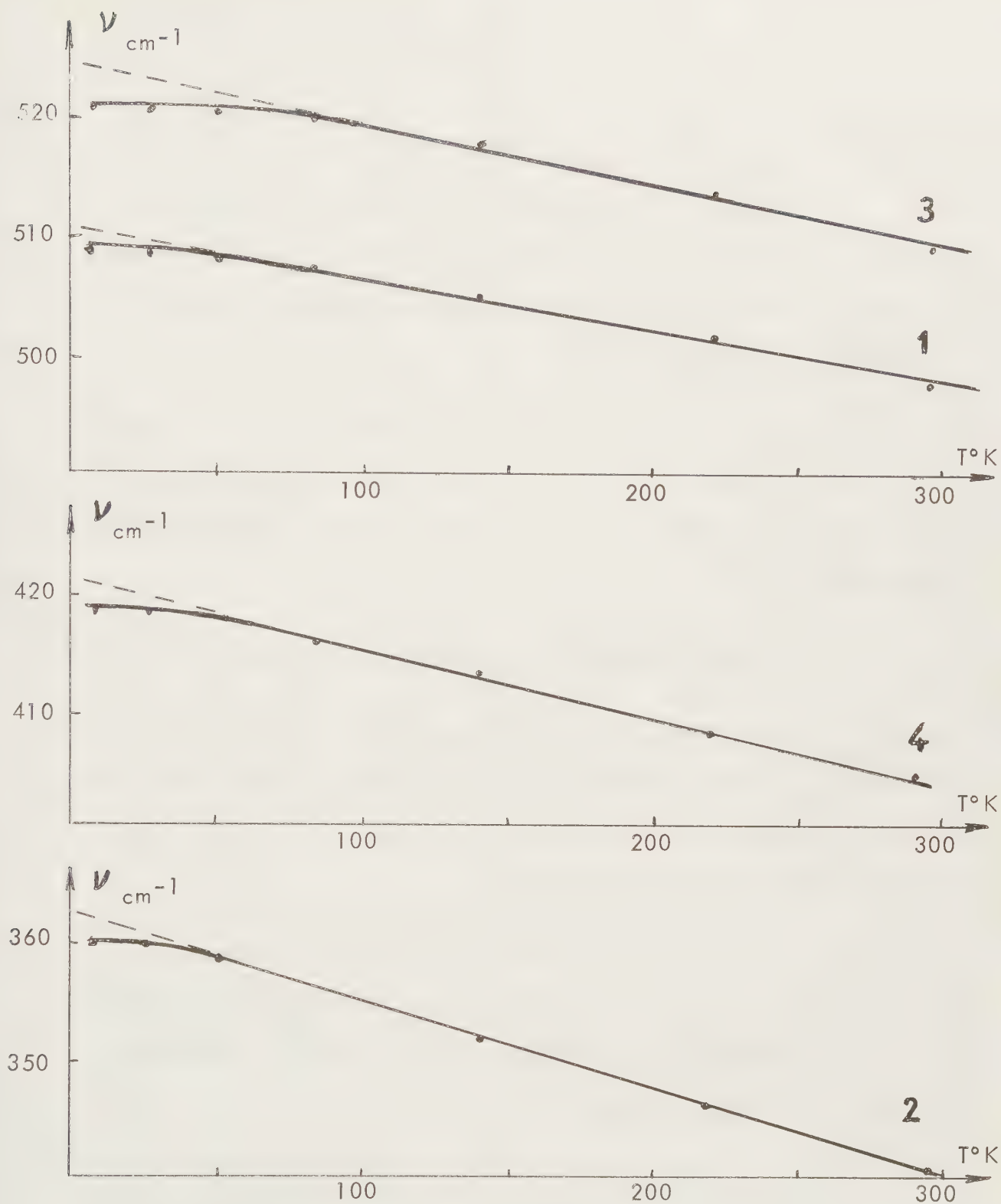


Fig. IV - 14. Glissements de fréquence des modes de liaison Métal - Oxygène

à 0°K : $(\nu_j)_T = 0^\circ\text{K}$

Le sens du déplacement est tel que, lorsque la température diminue, les fréquences augmentent, sauf pour les modes internes de valence (H_2O) et le mode ν_3 ($\text{CH}_3 \text{COO}^-$), pour lesquels le déplacement s'effectue en sens inverse.

Ainsi pour chaque mode observé, dont le type de symétrie et l'attribution sont précises, on donnera les valeurs de la fréquence "harmonique" B_j en cm^{-1} , de $\alpha_j/^\circ\text{K}$, et de la fréquence anharmonique limite du mode à $T = 0^\circ\text{K}$.

1 - 1 - Modes internes des ions acétates (tableau IV-1)

-- Pour les vibrations ν_5 et ν_8 spécifiques au groupement $-\text{COO}$ (ν_3 , valence symétrique COO se rattache, au point de vue comportement, aux modes internes de valence des molécules H_2O), les coefficients α_j sont voisins de $1.10^{-6}/^\circ\text{K}$

-- Pour les vibrations spécifiques au groupement $-\text{CH}_3$ ($\nu_1, \nu_2, \nu_7, \nu_9, \nu_{12}, \nu_{13}$), il n'est possible d'étudier avec précision que le déplacement de ν_2 (déformation symétrique CH_3), le coefficient α_j est voisin de $20.10^{-6}/^\circ\text{K}$.

-- Pour les vibrations de groupe de l'ion dans son ensemble, le coefficient α_j prend des valeurs intermédiaires, qui se situent autour de $3.10^{-6}/^\circ\text{K}$ pour les modes de balancement (ν_{14} et ν_{15}) et autour de $12.10^{-6}/^\circ\text{K}$ pour les modes de rotation plane (ν_{10} et ν_{11}).

Coefficients de variation en fréquence et en amortissement des modes normaux observés pour les ions acétates

Attribution	Type sym. Molé.	Type sym. crist.	$\alpha_j = \frac{1}{B_j} \frac{dV}{dT} / ^\circ K$	$B_j \text{ cm}^{-1}$	$(V_j)_{T=0^\circ K} \text{ cm}^{-1}$	$\left(\frac{dV}{dT}\right)_{T=0^\circ K} \text{ cm}^{-1} / ^\circ K$	$(\Gamma_j)_{T=0^\circ K} \text{ cm}^{-1}$	$\Gamma_{oj} \text{ cm}^{-1}$	$\frac{1}{\Gamma_j} \times \left(\frac{dV}{dT}\right)_{80^\circ K} / ^\circ K$
V_2 (CH_3) déform. sym.	A_1	B_{2u}	$21 \cdot 10^{-6}$	1352,5	1352	$28 \cdot 10^{-3}$	2,3	0,7	$9 \cdot 10^{-3}$
V_5 (COO) déform. sym	A_1	B_{2u}	10^{-6}	656,2	656	$20 \cdot 10^{-3}$	5	4	$4 \cdot 10^{-3}$
V_8 (COO) valence antisym.	B_1	B_{1u}	$0,5 \cdot 10^{-6}$	1593,2	1593	$40 \cdot 10^{-3}$	12,5	11	$3 \cdot 10^{-3}$
V_{10} (CH_3) rotation plane	B_1	B_{1u}	$12 \cdot 10^{-6}$	1048,2	1048	$55 \cdot 10^{-3}$	6,6	5	$6 \cdot 10^{-3}$
V_{11} (COO) rotation plane	B_1	B_{1u}	$12 \cdot 10^{-6}$	519,2	519	$39 \cdot 10^{-3}$	5	3	$8 \cdot 10^{-3}$
V_{14} (CH_3) balancement	B_2	B_{3u}	$4 \cdot 10^{-6}$	1056,2	1056	$59 \cdot 10^{-3}$	9	8	$6,5 \cdot 10^{-3}$
V_{15} (COO) balancement	B_2	B_{3u}	$3 \cdot 10^{-6}$	639,2	639	$6,4 \cdot 10^{-3}$	1,8	1,5	$3,5 \cdot 10^{-3}$

Les valeurs de B_j et de $(\nu_j)_T = 0^\circ K$ sont très voisines et différent, en moyenne de $\frac{\Delta \nu}{\nu} \approx 0,0003$.

1 - 2 - Modes de librations des molécules d'eau et modes de valence
Métal-Oxygène (tableau IV-2)

Les modes de librations, dits de balancement et de rotation plane, que nous avons situés entre 650 cm^{-1} et 900 cm^{-1} , présentent des variations importantes de position en fréquence conduisant à des valeurs du coefficient α_j , comprises entre 10^{-4} et $2 \cdot 10^{-4}/^\circ K$.

Les modes de valence métal-oxygène entre 300 et 500 cm^{-1} de l'ion complexe formé dans ce cristal ont des variations du même ordre.

Les valeurs de B_j et $(\nu_j)_T = 0^\circ K$ diffèrent en moyenne de $\frac{\Delta \nu}{\nu} \approx 0,005$.

1 - 3 - Modes internes de valence (H_2O) et mode $\nu_3(CH_3COO^-)$
(tableau IV-3)

Les fréquences ν_1 et ν_3 des deux types de molécules d'eau, ainsi que la fréquence ν_3 du mode de valence symétrique COO des ions acétates, varient dans un sens opposé à celui de tous les autres modes observés.

-- Les valeurs de α_j , pour les deux types de molécules d'eau, sont très voisines de $-4 \cdot 10^{-5}/^\circ K$, aussi bien pour ν_1 que pour ν_3 . Elles sont, en valeur absolue, supérieures à celles des vibrations internes des ions acétates, même de celles spécifiques au groupement (CH_3) .

Coefficients de variation en fréquence et en amortissement des modes de libration (H_2O) et de vibration ($Li-O$) observés

Attribution	Type sym. Mole-cule	Type sym. cristall	$\alpha_j = \frac{1}{B_j} \frac{dV}{dT} / ^\circ K$	$B_j \text{ cm}^{-1}$	$(V_j)_{T=0^\circ K} \text{ cm}^{-1}$	$(\frac{d\Gamma_j}{dT}) \text{ cm}^{-1} / ^\circ K$	$(\Gamma_j)_{T=0^\circ K} \text{ cm}^{-1}$	$(\Gamma_{oj}) \text{ cm}^{-1}$	$(\frac{1}{\Gamma_j}) \times (\frac{d\Gamma_j}{dT}) / ^\circ K$ $80^\circ K$
H_2O_I { rotation plane balancement	B_1	B_{1u}	$9,7 \cdot 10^{-5}$	887	882	$124 \cdot 10^{-3}$	4,5	≈ 0	$28 \cdot 10^{-3}$
	B_2	B_{3u}	$11,4 \cdot 10^{-5}$	722,5	719	$188 \cdot 10^{-3}$	5,6	≈ 0	$34 \cdot 10^{-3}$
H_2O_{II} { balancement rotation plane	B_2	B_{1u}	$6,9 \cdot 10^{-5}$	862	860	$240 \cdot 10^{-3}$	13	5	$18 \cdot 10^{-3}$
	B_1	B_{2u}	$19,8 \cdot 10^{-5}$	730	722	$92 \cdot 10^{-3}$	8,5	4	$11 \cdot 10^{-3}$
Valence antisym. Li - O A c	-	B_{2u}	$9 \cdot 10^{-5}$	525	521	$60 \cdot 10^{-3}$	14	12	$4 \cdot 10^{-3}$
	-	B_{2u}	$8,4 \cdot 10^{-5}$	511	509	$41 \cdot 10^{-3}$	4,5	2,5	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Valence symétri. Li - O A c	-	B_{1u}	$20,5 \cdot 10^{-5}$	362	360	$64 \cdot 10^{-3}$	9	6	$7 \cdot 10^{-3}$
Valence antisym. Li - H_2O_{II}	-	B_{3u}	$13,3 \cdot 10^{-5}$	421	419	$36 \cdot 10^{-3}$	22	20	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Coefficients de variation en fréquence et en amortissement des modes influencés par les ponts H

Attribution	Type sym. Mol.	Type sym. crist. tal	$\alpha = \frac{1}{B_j} \frac{d\nu}{dT} / ^\circ K$	$B_j \text{ cm}^{-1}$	$(\nu_j)_{T=0^\circ K} \text{ cm}^{-1}$	$(\frac{d\nu_j}{dT})_{T=0^\circ K} \text{ cm}^{-1} / ^\circ K$	$(\Gamma_j)_{T=0^\circ K} \text{ cm}^{-1}$	$\Gamma_{oj} \text{ cm}^{-1}$	$(\frac{1}{\Gamma_j}) \times (\frac{d\Gamma_j}{dT})_{j80^\circ K} / ^\circ K$
$\text{H}_2\text{O}_I \left\{ \begin{array}{l} \nu'_1 \\ \nu'_3 \end{array} \right.$	A_1	B_{2u}	$- 4,6 \cdot 10^{-5}$	3080	3087	$328 \cdot 10^{-3}$	15	$\simeq 0$	$22 \cdot 10^{-3}$
	A_1	B_{1u}	$- 4,25 \cdot 10^{-5}$	3126	3130	$318 \cdot 10^{-3}$	22	$\simeq 5$	$15 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{O}_{II} \left\{ \begin{array}{l} \nu''_1 \\ \nu''_3 \end{array} \right.$	A_1	B_{3u}	$- 3,7 \cdot 10^{-5}$	3165	3168	$620 \cdot 10^{-3}$	39	$\simeq 5$	$16 \cdot 10^{-3}$
	B_1	B_{2u}	$- 4,1 \cdot 10^{-5}$	3251	3260	$428 \cdot 10^{-3}$	95	70	$5 \cdot 10^{-3}$
$\nu_3 \text{ (COO) valence sym.}$	A_1	B_{2u}	$- 17 \cdot 10^{-6}$	1424,5	1425	$24 \cdot 10^{-3}$	24	23,5	$1 \cdot 10^{-3}$
		B_{2u}	$- 50 \cdot 10^{-6}$	1463	1465	$\simeq 14 \cdot 10^{-2}$	29	26	$3 \cdot 10^{-3}$

Elles se rapprochent de celles des modes de librations des molécules d'eau.

-- Pour ν_3 (valence symétrique COO), $\alpha_j = -1,6.10^{-5}/^{\circ}\text{K}$.

En valeur absolue, ce coefficient est anormalement grand pour une vibration spécifique du groupement (COO). Ce fait associé au sens de la variation conduit à rapprocher ce mode des modes $\nu_1(\text{H}_2\text{C})$ et $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$.

Les valeurs de B_j et $(\nu_j)_{T=0^{\circ}\text{K}}$ diffèrent en moyenne de $\frac{4\nu}{\nu} \approx 0,002$.

En Conclusion :

Dans l'intervalle de température $295^{\circ}\text{K}-70^{\circ}\text{K}$, la variation linéaire des fréquences s'effectue avec des coefficients $\frac{1}{\nu_0} \frac{d\nu}{dT}$ croissant, en valeur absolue, de $10^{-6}/^{\circ}\text{K}$ à $2.10^{-4}/^{\circ}\text{K}$, dans l'ordre suivant des modes :

modes de vibrations internes des ions acétates,
modes de vibrations internes de valence des molécules d'eau,
modes de librations des molécules d'eau et de vibrations
de valence métal-oxygène .

Ces coefficients sont en général positifs, sauf pour les modes internes de valence (H_2O) et $\nu_3(\text{COO})$ des ions acétates.

En deçà de 70°K , la courbe de variation s'infléchit progressivement, pour atteindre un palier horizontal (fréquence constante) dès 26°K .

2 - VARIATIONS DES CONTRIBUTIONS $\Delta \epsilon_j$ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Les forces d'oscillateurs $A_j = \Delta \epsilon_j \times \nu_j^2$ sont proportionnelles aux variations de moment dipolaire, dues aux modes de vibrations des différents motifs. Une variation importante, avec la température, de ces forces déterminées en lumière polarisée indiquerait un changement de structure par une réorientation de certains motifs.

2 - 1 - Modes internes des ions acétates (tableau IV-4)

Aucune variation des forces d'oscillateurs A_j n'est observée. Aux erreurs expérimentales près, il en est de même pour les contributions $\Delta \epsilon_j$.

2 - 2 - Modes internes et de librations des molécules d'eau (tableau IV-5)

On remarque un comportement différent des modes associés aux deux types de molécules d'eau.

— type H_2O_I , en ponts sur les ions acétates

Les contributions $\Delta \epsilon_j$, ainsi que les forces A_j semblent passer par un maximum vers 150°K, pour redécroître à 6°K à une valeur voisine de celle, qu'elles avaient à 295°K.

— type H_2O_{II} , en ponts sur les molécules d'eau H_2O_I

Les contributions $\Delta \epsilon_j$, varient faiblement avec la température. Pour les modes de librations, cette variation s'effectue de façon plus pro-

Valeurs des contributions

 $\Delta \epsilon_j \times 10^2$

à différentes températures: Modes internes des ions acétates

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$ à 6°K	Attribution	T°K								Précision
		6	26	50	83	140	220	295		
1352	$\nu_2(\text{CH}_3)$ déform. symétrique	0,19	0,19	0,22	0,19	0,19	0,21	0,2	$\pm 0,01$	
656	$\nu_5(\text{COO})$ déform. symétrique	4,9	4,9	4,65	4,4	4,65	4,5	3,7	$\pm 0,1$	
1593	$\nu_8(\text{COO})$ valence antisym.	19,2	19,2	19,2	18,9	19,1	19,2	19,0	$\pm 0,5$	
1048	$\nu_{10}(\text{CH}_3)$ rotation plane	1,45	1,45	1,45	1,41	1,46	1,46	1,47	$\pm 0,05$	
519	$\nu_{11}(\text{COO})$ rotation plane	2,34	2,34	2,34	2,34	2,27	2,28	2,28	$\pm 0,06$	
1056	$\nu_{14}(\text{CH}_3)$ balancement	1,21	1,21	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	$\pm 0,05$	
639	$\nu_{15}(\text{COO})$ balancement	1,05	1,03	1,03	0,83	0,86	0,93	0,99	$\pm 0,05$	

de librations des molécules H_2O

$\nu_{cm^{-1}}$ à 6°K	Attribution	T°K		6	26	50	83	140	220	295	Précision
3087	ν_1 ν_3 H_2O_I	rotation plane balancement		3,4	3,4	3,6	4,0	4,3	3,7	3,2	$\pm 0,1$
3130				6,2	6,2	6,3	7,1	7,8	6,4	6,0	$\pm 0,4$
882				15,8	15,8	16,0	15,5	16,3	17,0	13,0	$\pm 0,5$
719				23,2	23,2	23,0	23,0	24,0	25,0	21,3	$\pm 0,6$
3168	ν_1 ν_3 H_2O_{II}	rotation plane balancement		2,90	2,90	2,88	2,88	2,86	2,85	2,73	$\pm 0,08$
3260				2,9	2,9	3,1	3,3	3,4	2,8	3,2	$\pm 0,2$
722				16,0	16,0	16,4	17,0	19,0	20,5	21,2	$\pm 0,6$
860				10,1	10,1	10,2	10,2	11,0	10,4	13,3	$\pm 0,3$
1425	ν_3 (COO) valence sym.	ν_3 dédoublé		5,7	5,7	5,4	5,2	5,6	5,9	6,8	$\pm 0,3$
1465				2,1	2,1	1,7	1,6	1,6	1,65		$\pm 0,1$

noncée, dans le même sens que la température.

2 - 3 - Modes de vibrations de l'ion complexe (liaison métal-oxygène) (tableau IV-6)

Pour le mode de valence antisymétrique (Li-OAc) dédoublé à 500 et 510 cm^{-1} les contributions $\Delta \xi_j$ passent par un maximum autour de 150°K .

Ce mode, dont l'évolution, au point de vue de $\Delta \xi_j$, est comparable à celle des modes des molécules H_2O_I , doit être fortement influencé par les ponts H de ces dernières.

Quant au mode de valence symétrique (Li-OAc), $\Delta \xi_j$ varie lentement dans le même sens que la température.

L'étude du mode de valence antisymétrique Li- H_2O_{II} vers 400 cm^{-1} n'a pas conduit à un bon accord entre la courbe expérimentale et la courbe théorique, surtout à basse température, du fait d'une détermination expérimentale difficile de $R(\nu)$ dans cette région où notre spectromètre présente un chevauchement assez important des 1^{er} et 2^e ordres du réseau.

Ainsi la valeur de $\Delta \xi_j$ est très mal connue, elle semble cependant augmenter quand la température diminue.

Valeurs des contributions $\Delta \Sigma_j \times 10^2$ à différentes températures: Modes de valence métal-oxygène
observés

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$ à 6°K	Attribution	T°K		6	26	50	83	140	220	295	Précision
521,5	valence antisymétrique Li-OAc	{		3,0	3,0	3,0	3,0	3,5	3,4	3,0	+ 0,2 -
509				15,2	15,2	16,2	16,0	16,9	16,7	14,9	+ 0,4 -
360	valence symétrique Li-OAc			65	65	66	67	70	73	75	+ 2 -
419	valence antisym. Li-H ₂ O _{II}			28	28	27	25	21	17	12 ⁺ 1	+ 4 -

3 - AMORTISSEMENTS DES OSCILLATEURS

3 - 1 - Ordre de grandeur

On considèrera la quantité $\Gamma_j = \sigma_j \cdot \nu_j$, qui correspond à la largeur en fréquence à mi-hauteur de la bande d'absorption type Lorentz, correspondant à chaque rayon restant.

A tous les paliers de température considérés, on constate, pour les différents types de groupements (ions acétates, molécules d'eau coordonnées), quoique les échelles de valeurs soient décalées, qu'on peut pratiquement classer les modes de vibrations, par largeur de bande décroissante (c'est à dire par amortissement Γ_j décroissant), dans l'ordre suivant :

- valence symétrique et antisymétrique
- balancement
- déformation symétrique
- rotation plane

Ceci se vérifie sur les spectres de transmission de poudres.

3 - 2 - Variation avec la température (Fig. IV-15 à IV-17)

$$3 - 2 - 1 - \underline{\underline{70^\circ\text{K} \leq T \leq 295^\circ\text{K}}}$$

La variation de Γ_j est pratiquement linéaire pour toutes les bandes étudiées. On posera donc :

$$\Gamma_{j_{\text{cm}^{-1}}} = \Gamma_{0_{j_{\text{cm}^{-1}}}} + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right) \times T$$

(4,2)

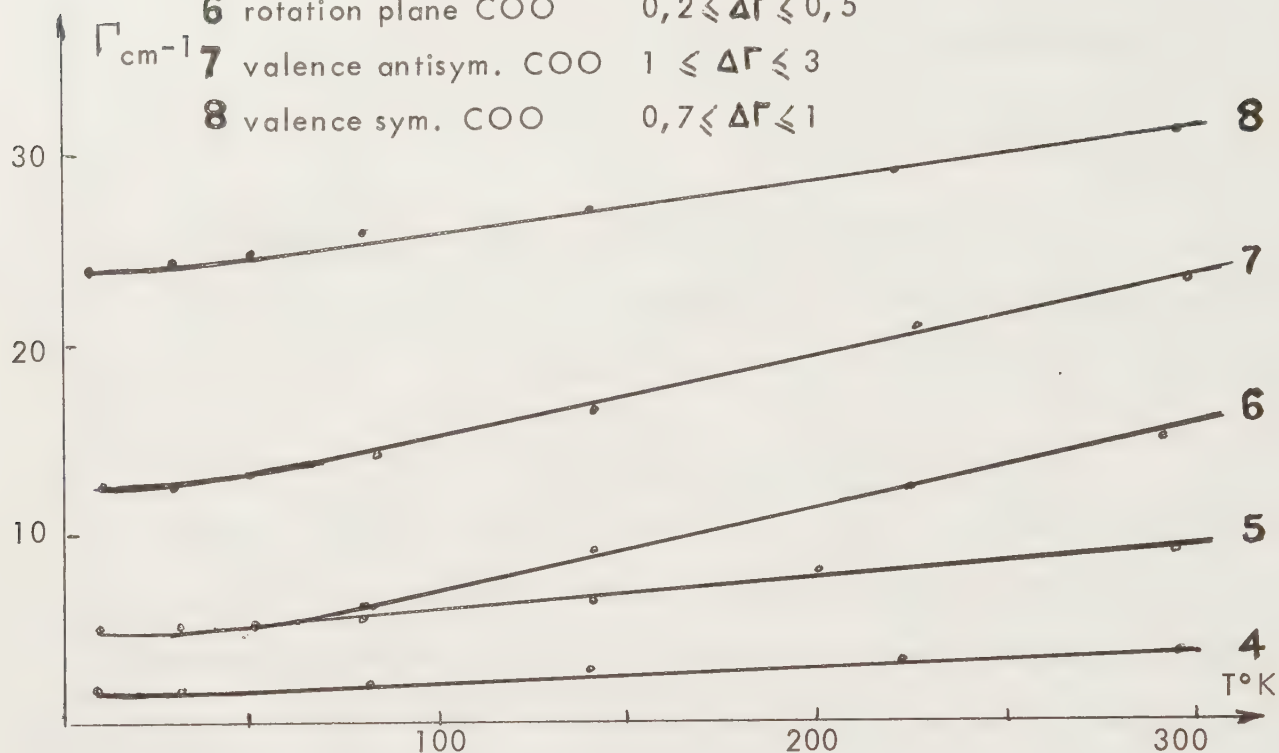
4 balancement COO $0,06 \leq \Delta\Gamma \leq 0,1$

5 déformation sym. COO $0,2 \leq \Delta\Gamma \leq 0,3$

6 rotation plane COO $0,2 \leq \Delta\Gamma \leq 0,5$

7 valence antisym. COO $1 \leq \Delta\Gamma \leq 3$

8 valence sym. COO $0,7 \leq \Delta\Gamma \leq 1$



1 déformation sym. CH₃ $0,06 \leq \Delta\Gamma \leq 0,3$

2 rotation plane CH₃ $0,2 \leq \Delta\Gamma \leq 0,7$

3 balancement CH₃ $0,3 \leq \Delta\Gamma \leq 1$

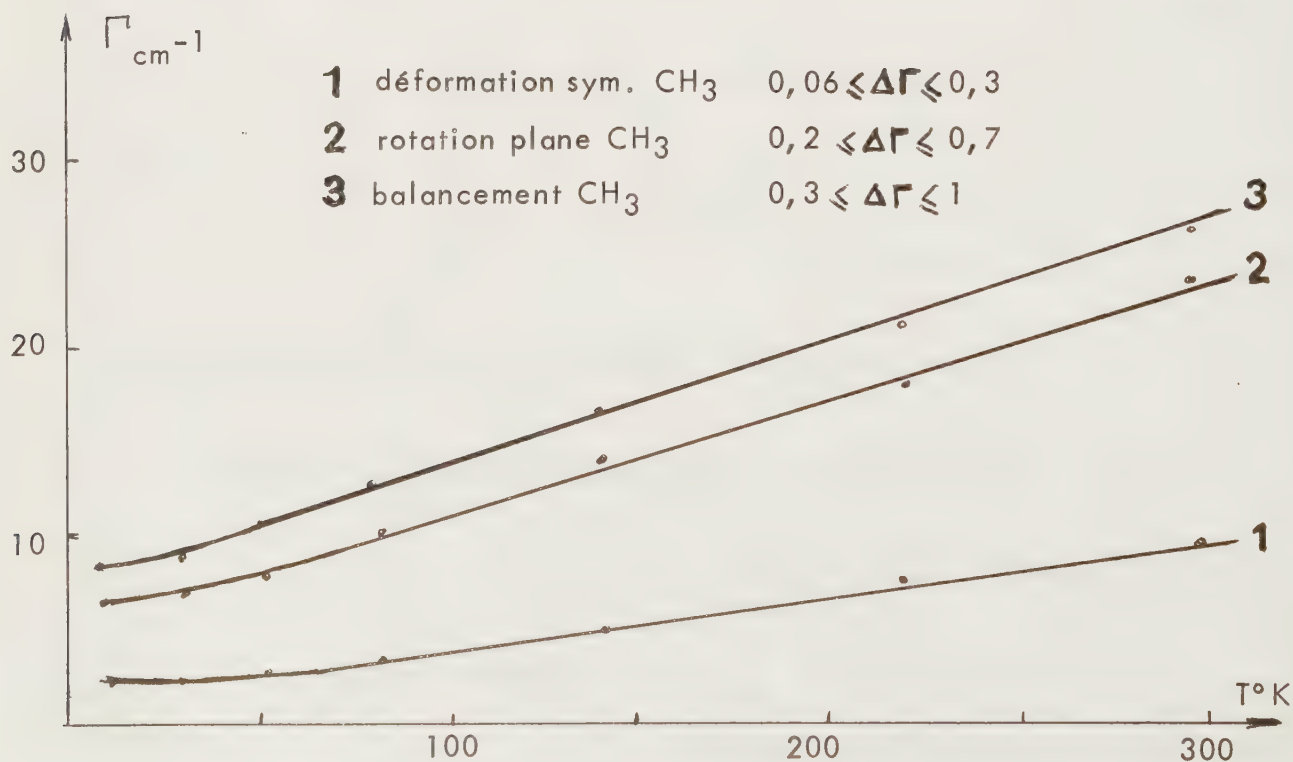


Fig. IV - 15. Amortissements des modes relatifs aux ions acétates

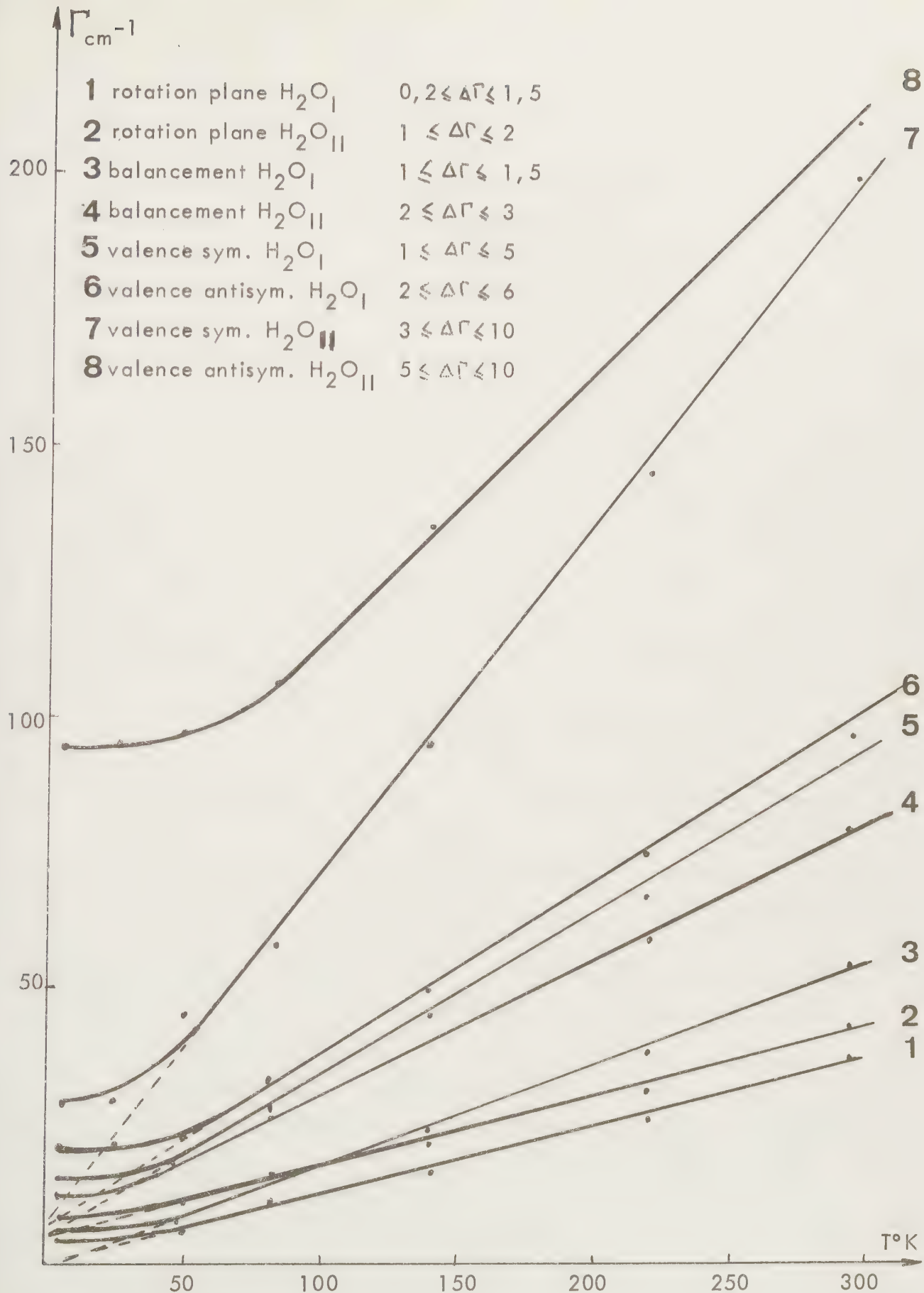


Fig. IV - 16. Amortissements des modes des molécules H_2O_I et H_2O_{II}

- | | | |
|---|--|-----------------------------------|
| 1 | valence antisym. Li - OAc | $0,4 \leq \Delta \Gamma \leq 0,5$ |
| 2 | valence sym, Li - OAc | $1 \leq \Delta \Gamma \leq 1,5$ |
| 3 | dédoublément mode 1 | $1 \leq \Delta \Gamma \leq 1,5$ |
| 4 | valence antisym. Li - H ₂ O _{II} | $1 \leq \Delta \Gamma \leq 1,5$ |

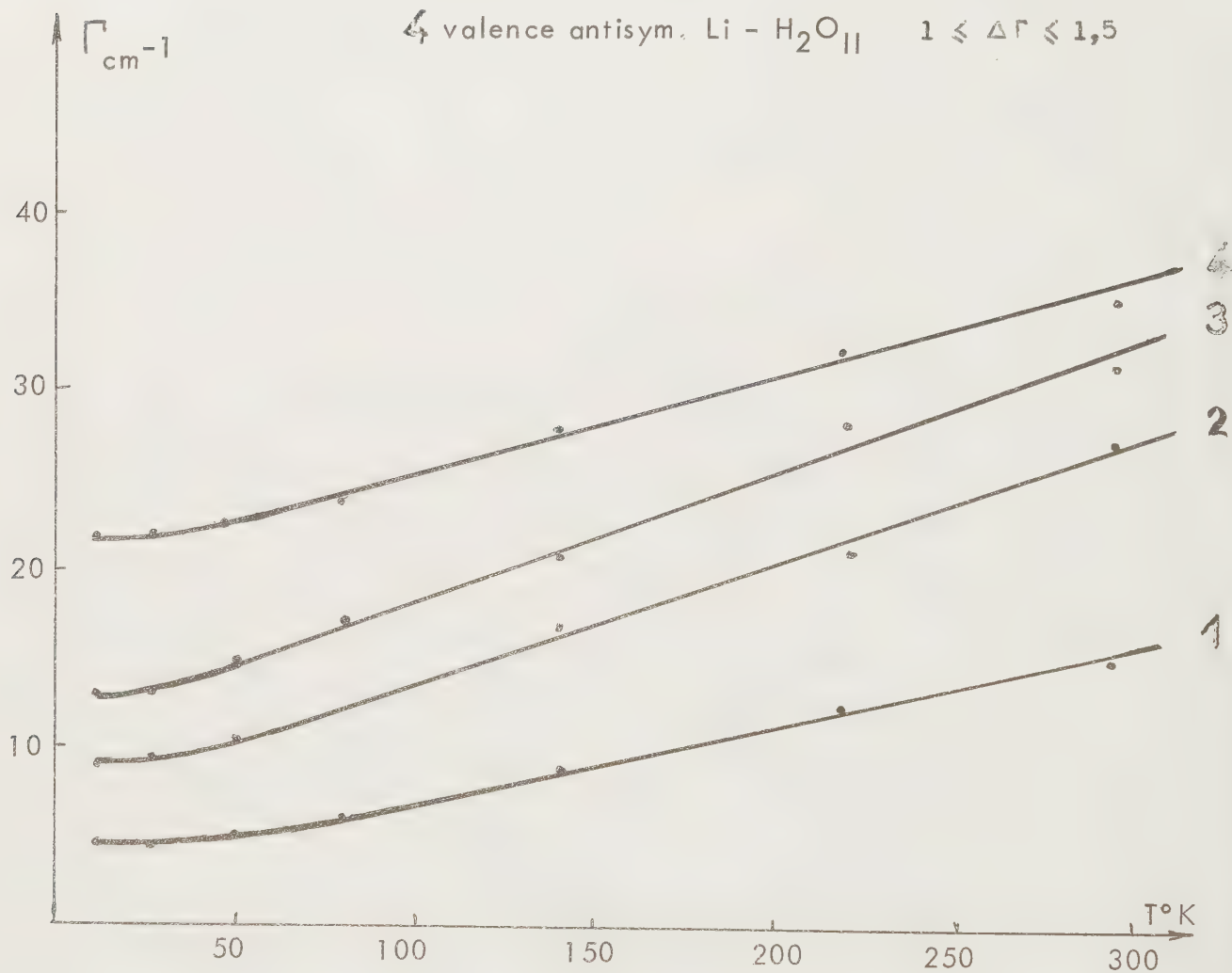


Fig. IV - 17. Amortissements des modes de liaison
Métal - Oxygène de 300 à 500 cm^{-1}

Les tableaux IV-1, IV-2 et IV-3 donnent les valeurs de $(\frac{\partial \Gamma}{\partial T})_j$ pour les j oscillateurs observés, ainsi que les valeurs

$$(\frac{1}{\Gamma_j})_{0^\circ K} \times (\frac{\partial \Gamma}{\partial T})_j$$

— On peut constater que les valeurs de $(\frac{\partial \Gamma}{\partial T})_j$ sont nettement plus importantes pour les modes de valence ou de libration des molécules d'eau, que pour les modes " ions acétates". La différenciation de ces deux types de modes par la variation de Γ_j , comme par les glissements de fréquences propres, est très nette.

Par exemple :

$$\text{pour } \nu_1(\text{H}_2\text{O}_I) : (\frac{\partial \Gamma}{\partial T})_j = 330.10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{d}^\circ K$$

$$\text{pour } \nu_8(\text{COO}) : (\frac{\partial \Gamma}{\partial T})_j = 40.10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{d}^\circ K$$

De plus, au sein de l'ensemble des modes (H_2O), la variation de l'amortissement est d'autant plus rapide que les modes se situent à des fréquences plus élevées. Ainsi, par abaissement de température, l'affinement des bandes s'effectue plus rapidement pour ces dernières, qui correspondent par ailleurs aux Γ_j les plus grands.

— Si l'on considère les quantités $(\frac{1}{\Gamma_j})_{0^\circ K} \times (\frac{\partial \Gamma}{\partial T})_j$, on peut remarquer que leurs valeurs numériques sont encore les plus importantes pour les modes relatifs aux molécules d'eau :

certains rapprochements semblent s'établir car ces valeurs sont voisines :

a) de $16.10^{-3}/^{\circ}\text{K}$, pour les modes internes de valence $\nu_1'(\text{H}_2\text{O}_\text{I})$, $\nu_3'(\text{H}_2\text{O}_\text{I})$, $\nu_1''(\text{H}_2\text{O}_\text{II})$. Seul $\nu_3''(\text{H}_2\text{O}_\text{II})$ présente une valeur assez différente, peut être due à une détermination moins précise, du fait de la faiblesse de ce mode.

b) de $30.10^{-3}/^{\circ}\text{K}$, pour les deux modes de librations du 1^{er} type de molécules d'eau $\text{H}_2\text{O}_\text{I}$.

c) de $15.10^{-3}/^{\circ}\text{K}$, pour les deux modes de librations du 2^e type de molécules d'eau $\text{H}_2\text{O}_\text{II}$.

$$3 - 2 - 2 - \underline{26 \leq T \leq 70^{\circ}\text{K}}$$

Comme pour $\nu_j(T)$, la variation $\Gamma_j(T)$ cesse d'être linéaire; la courbe s'infléchit vers une valeur constante.

Les valeurs limites de cet intervalle varient légèrement suivant le type de modes.

$$3 - 2 - 3 - \underline{T \leq 26^{\circ}\text{K}}$$

La variation de Γ_j , avec la température, devient extrêmement faible. On peut dire que Γ_j atteint une valeur constante différente de zéro dès 26°K , aux erreurs expérimentales près. Cette valeur, qui est celle que l'on obtiendrait à $T = 0^{\circ}\text{K}$, (Γ_j) _{$T = 0^{\circ}\text{K}$} , est notée pour chacun des modes dans les tableaux IV-1, IV-2 et IV-3.

$$3 - 2 - 4 - \underline{\text{Remarques importantes}}$$

— Les amortissements $\sigma_j = \frac{\Gamma_j}{\nu_j}$ ont un comportement iden-

tique avec la température, car les coefficients de variation $\nu_j(T)$ sont 100 fois plus faibles que ceux de $\Gamma_j(T)$.

— Il est possible d'extrapoler à $T = 0^\circ\text{K}$ la partie linéaire de la variation expérimentale $\Gamma_j(T)$. On obtient ainsi la valeur notée Γ_{0j} dans les différents tableaux précédents.

Pour les modes "ions-acétates" (tableau IV-1), Γ_{0j} reste encore assez important, comparativement aux valeurs réelles de Γ_j à 295°K .

Pour les modes "H₂O" (tableaux IV-2 et IV-3), Γ_{0j} correspond à une valeur très faible, peu différente de zéro, alors qu'à $T = 295^\circ\text{K}$ la valeur réelle de Γ_j est de l'ordre de 35 cm^{-1} pour les modes de librations et peut atteindre 200 cm^{-1} pour les modes internes de valence (Fig. IV-16).

Exception doit être encore faite pour $\nu_3''(\text{H}_2\text{O}_{\text{II}})$

Mais dans l'ensemble ce caractère semble très spécifique aux molécules d'eau coordonnées.

En conclusion l'étude expérimentale de l'influence de la température sur la dispersion I.R du monocrystal de CH_3COOLi , $2\text{H}_2\text{O}$, a permis en particulier de différencier nettement les modes internes des ions acétates de ceux propres aux molécules d'eau à la fois coordonnées au métal et liées par des ponts d'hydrogène aux autres groupements.

C - ESSAI D'INTERPRETATION THEORIQUE

L'interprétation s'avère très difficile, car les seules études expérimentales, qui ont permis de faire des calculs théoriques sur un modèle, portent sur des cristaux ioniques diatomiques, tels que halogénures alcalins ou oxydes métalliques. Nous citerons en particulier des travaux sur MgO (153), (154) sur un intervalle de température très large de 8°K à 1950°K, sur LiF et MgO (155), (156), sur les halogénures alcalins (157) entre 4°K et 300°K, sur Al_2O_3 (158), (159) entre 100°K et 1470°K.

1 - GLISSEMENT DES FREQUENCES AVEC LA TEMPERATURE

Il est difficile de déterminer séparément les contributions au glissement provenant, de l'interaction anharmonique avec les autres modes ("self energy" des phonons) d'une part, et de la dilatation thermique du cristal d'autre part. Cela impliquerait, expérimentalement, des mesures en fonction de la température, à des pressions telles que le volume reste constant, comme le suggère MARTIN (160).

Ne pouvant évaluer le glissement dû au couplage des modes, nous nous placerons dans un contexte quasi-harmonique, quoique ceci ne puisse être considéré que comme très approché surtout lorsqu'une grande variation de l'amortissement a été constatée (H_2O coordonnée). C'est à dire que, tout en limitant le développement de l'énergie potentielle du cristal aux termes du 2^e ordre, la dilatation thermique est introduite

dans le terme d'énergie de cohésion ϕ_{θ} , à la température θ , correspondant aux positions moyennes des atomes à cette température (150).

L'énergie libre d'un cristal, dans lequel il n'y a aucune transition de phase, aucune contribution électronique et où l'influence des défauts est négligeable, s'écrit, dans le cas quasi-harmonique (150), (161), (162) ;

$$F_{qh} = \phi_{\theta} + \sum_j kT \cdot \log \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_j}{kT}\right) \right] \quad (4,3)$$

Si on considère la variation de cette énergie libre avec le volume à T constant, on a :

$$\left(\frac{\partial F_{qh}}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial \phi_{\theta}}{\partial V} + \sum_j \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right) - 1} \cdot h \frac{\partial \nu_j}{\partial V} \quad (4,4)$$

Le deuxième terme de l'expression du second membre peut être calculé, si on parvient à déterminer les paramètres de GRUNEISEN individuels γ_j pour chaque mode j :

$$\gamma_j(T) = - \frac{V}{\nu_j} \frac{\partial \nu_j}{\partial V} = - \frac{\partial \log \nu_j}{\partial \log V} \quad (4,5)$$

V = volume spécifique.

$\gamma_j(T)$, quoique fonction de la température, est souvent considéré comme constant dans un intervalle important de température. Pour LiF et MgO, Jasperse (156) donne respectivement à γ_j les valeurs

4,0 et 4,10, à σ'_j les valeurs 0,81 et 1,45. COLLINS (163), donne, pour MgO , $\sigma' = 1,45 \pm 0,05$ de 100°K à 1800 °K; SCHAUER (158) prend $\sigma' = 1,35 \pm 0,05$ pour Al_2O_3 de 100 à 1470°K, mais dans ces deux cas σ' est le coefficient moyen sur tous les modes.

Ceci est encore vérifié pour NaCl , KCl (164), RbBr et NaF (165) dans le domaine 70-300°K.

Pour déterminer expérimentalement σ'_j , on peut, comme SCHAUER (166), relier les coefficients de température des fréquences des modes de vibration au coefficient de dilatation cubique $\beta(T)$, à pression constante, du cristal par :

$$\frac{1}{\nu_j} \left(\frac{\partial \nu_j}{\partial T} \right)_p = - \sigma'_j(T) \cdot \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = - \beta(T) \sigma'_j(T) \quad (4,6)$$

L'intégration entre T et T_0 donne :

$$\nu_j(T) = \nu_j(T_0) \cdot \exp \left(- \int_{T_0}^T \beta \sigma'_j dT \right) \quad (4,7)$$

Si on suppose, que le produit $\beta \sigma'_j$ reste faible et constant dans tout le domaine de température considéré, on pourra écrire :

$$\nu_j(T) = \nu_j(T_0) \left[1 - \beta \sigma'_j (T - T_0) \right] \quad (4,8)$$

Dans le domaine $70^\circ\text{K} \leq T \leq 295^\circ\text{K}$, l'expérience montre une variation linéaire de la fréquence avec T .

Si on compare les expressions (4,1) et (4,8) on cons-

tate que :

$$\beta \alpha'_j = \alpha$$

$$(\nu_j(T_0) = B_j \text{ pour } T_0 = 0^\circ\text{K})$$

Vu les valeurs expérimentales de α_j , on peut dire que, dans cet intervalle, les produits $\beta \alpha'_j$ restent faibles et constants, ce qui justifie l'approximation faite à partir de la formule (4,7).

Ces quantités, pour $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, sont numériquement très différentes, suivant les modes considérés (entre $10^{-6}/^\circ\text{K}$ et $10^{-4}/^\circ\text{K}$).

On peut cependant les rapprocher de celles trouvées pour des cristaux ioniques diatomiques par d'autres auteurs : $1,45 \cdot 10^{-4}/^\circ\text{K}$ pour LiF (157) ; $10^{-4}/^\circ\text{K}$ pour MgO (153), (154), (167) ; ou pour des cristaux moléculaires tels que le naphthalène (168) : $6 \cdot 10^{-4}/^\circ\text{K}$ pour les modes basse fréquence d'origine rotationnelle.

Pour $T \ll 70^\circ\text{K}$: l'expression générale (4,7) peut s'assimiler à la variation trouvée, en particulier justifier le fait que la fréquence anharmonique ν_j tende vers une valeur constante plus ou moins atteinte dès 26°K , le coefficient de dilatation cubique tendant vers zéro quand $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$.

Sens du déplacement -

Du fait de la dilatation thermique du cristal, les fréquences des modes de réseau doivent augmenter, lorsque la température diminue. C'est ce que nous avons constaté pour tous les modes observés,

à l'exception des modes de valence (H_2O_I) et (H_2O_{II}) et $\nu_3(COO)$.

Mais encore dans ce cas, le sens du déplacement s'interprète par la dilatation thermique du réseau (169), (170), (40). Pour les premiers, les courbes expérimentales (117) et théoriques (118), que nous avons utilisées pour déterminer la longueur des ponts H, montrent que les fréquences ν_1 et ν_3 (H_2O) diminuent quand la distance $R_{O...O}$ diminue. Il est donc normal que la contraction du réseau, par abaissement de T, amène une diminution de celles-ci.

D'après les déplacements en fréquence, on peut estimer que la longueur des ponts d'Hydrogène varie de $0,01 \text{ \AA}$ pour la variation de température $295^\circ K - 6^\circ K$.

Il serait intéressant de comparer ce résultat à la dilatation effective du cristal, ou, à la dilatation de la maille déterminée aux rayons X.

Quant au mode de valence symétrique (COO), nous supposons que le sens du déplacement de la bande correspondante est dû à l'influence des ponts H.

HAURIE et Coll., signalent un fait identique pour la fréquence de valence $\nu_C = O$ de l'acide acétique (171) entre $273^\circ K$ et $100^\circ K$.

De plus ce mode présente certains caractères très spécifiques :

-- un début de dédoublement s'effectue dès $140^\circ K$ pour devenir total à $50^\circ K$. Le glissement en fréquence de ce 2^e

oscillateur s'effectue dans le même sens que celui du premier.

-- Le maximum de réflexion du 1^{er} varie peu avec la température. Quand T diminue, il diminue légèrement jusqu'à 80°K, ensuite, il réaugmente jusqu'à 26°K où il atteint une valeur peu supérieure à celle qu'il avait à 295°K.

Ces caractères nous conduisent à émettre les hypothèses suivantes :

-- Le dédoublement est dû à un effet de champ cristallin introduit par les ponts H.

Il est à rapprocher de celui de la bande à 500 cm⁻¹ parallèle à y, attribuée au mode de valence antisymétrique Li-OAc. Les deux oscillateurs, mis en évidence, se situent, à 6°K aux fréquences

$$\begin{array}{l} 1425 - 1465 \text{ cm}^{-1} \\ \text{et} \quad 509 - 521 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Le rapport des forces est voisin dans les deux cas :

$$\left(\frac{A_1}{A_2} \right)_{1430} \simeq 3,5 \quad \text{et} \quad \left(\frac{A_1}{A_2} \right)_{500} \simeq 5$$

En conclusion :
=====

-- La dilatation thermique du cristal est un des effets, qui peut expliquer le sens du déplacement des fréquences propres de tous les modes observés (y compris ceux influencés par les ponts d'hydrogène).

A partir de nos résultats expérimentaux, la connaissance de la variation avec la température du coefficient de dilatation volumique β permettrait de déterminer une valeur approchée des paramètres de GRUNEISEN $\sigma_j^i(T)$ relatifs à ces modes.

— Les ponts H perturbent fortement les variations des fréquences de valence $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ et $\nu_3(\text{CH}_3\text{COO})$, changeant le sens du déplacement et augmentant la valeur des α_j .

2 - VARIATION DU FACTEUR D'AMORTISSEMENT AVEC LA TEMPERATURE .

Dans notre analyse de la dispersion par les formules de Ketteler - Helmholtz, nous avons introduit un amortissement $\sigma(T)$ dépendant seulement de la température.

Pour les cristaux ioniques diatomiques, les théories quantiques de BORN et HUANG (64), MARADUDIN et WALLIS (89), MITSKEVICH (87), COWLEY (88), NEUBERGER (172), introduisent dans le calcul de la susceptibilité diélectrique $\chi(\nu, T)$, donc de la constante diélectrique $\epsilon(\nu, T)$, une fonction $D(\nu, T) = \Delta - i\Gamma$, '' self énergie des phonons '', dont la partie imaginaire se rapproche du terme d'amortissement σ introduit dans la théorie classique, mais qui devient fonction à la fois de la température et de la fréquence $\Gamma(\nu, T)$.

Cette fonction $D(\nu, T)$ est, soit déterminée expérimentalement pour donner le meilleur accord avec les mesures des rayons restants (86), soit calculée, dans des cas extrêmement simples, par l'introduction de

termes anharmoniques d'ordre 3 ou 4 dans l'expression de l'énergie potentielle du cristal.

Dans le cas de cristaux ioniques simples, la comparaison des théories quantiques avec la théorie classique montre que le facteur $\Gamma(T)$ indépendant de la fréquence, introduit dans la formule classique, donne la même valeur, de la susceptibilité χ , donc de la constante diélectrique ϵ , que les formules quantiques, lorsqu'on se place à la fréquence de résonance $\nu = \nu_0$.

Par contre, dans les bords des bandes, seules les formules quantiques peuvent donner les valeurs les plus exactes de $\epsilon(\nu)$.

Dans un cristal tel que le nôtre, de nombreux facteurs peuvent intervenir simultanément, pour justifier l'évolution du spectre I.R. avec la température. La seule possibilité, qui subsiste pour nous, est un essai d'explication purement qualitatif des résultats expérimentaux en supposant que nous pouvons effectuer un rapprochement avec les seuls calculs existants, relatifs à des cristaux beaucoup plus simples, et n'impliquant, en général, que l'influence d'un seul type d'anharmonicité.

2 - 1 - Diminution de la largeur des bandes .

Quand la température T décroît, la diminution de l'amortissement, c'est-à-dire de la largeur de la bande d'absorption par affaiblissement du fond '' basse fréquence '' et augmentation de la valeur maximum du coefficient d'absorption $K(\nu)$ traduit nettement un effet d'anharmonicité du cristal .

a) Ainsi SZIGETI (174) (175) relie, pour les critaux simples, la constante diélectrique imaginaire $\epsilon''(\nu)$, donc l'absorption d'énergie ν . $\epsilon''(\nu)$ à la fréquence ν , de part et d'autre de la fréquence ν_0 correspondant à la transition fondamentale, aux probabilités de transition des processus d'ordre 2, impliquant des combinaisons avec d'autres ondes élastiques (termes du 3^e ordre du potentiel et du 2^e ordre du moment dipolaire).

Les probabilités statistiques moyennes de ces transitions sont proportionnelles à

$$1 + \langle n_i \rangle + \langle n_j \rangle \quad \text{dans le cas des processus additifs}$$

$$\langle n_k \rangle - \langle n_l \rangle \quad \text{dans le cas des processus soustractifs}$$

avec

$$\langle n_i \rangle = \left[\exp \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (4,9)$$

et $\nu_i + \nu_j$ ou $\nu_k - \nu_l$ compris entre ν et $\nu + d\nu$.

ν_i est l'abréviation pour " $\nu(k,i)$ ", correspondant à la fréquence du mode normal de vecteur d'onde $\vec{k}$ et de polarisation ou branche i .

Lorsque T est élevée, les modes hautes fréquences ont une probabilité statistique $\langle n_i \rangle$ inférieure à celle des modes de fréquences plus basses.

Lorsque $T \rightarrow 0$, les probabilités statistiques d'états du cristal deviennent extrêmement faibles, quelque soit la fréquence. La contribution à ν . $\epsilon''(\nu)$ des termes soustractifs, donnant l'absorption aux fréquences inférieures à ν_0 , s'annule.

Cette diminution plus rapide du bord d'absorption " basse fréquence " est constatée expérimentalement, essentiellement pour les modes dont la fréquence ν_0 est inférieure à 900 cm^{-1} et qui correspondent à des librations des molécules d'eau ou à des vibrations de l'ion complexe, formé par les liaisons Métal - Oxygène :

— pour des modes tels que ν valence antisym. COO (1590 cm^{-1}), la diminution de $K(\nu)$ avec la température s'effectue presque symétriquement [Fig. IV - 18.], avec cependant une légère prépondérance du côté " basse fréquence ".

— pour un mode de type librationnel des molécules d'eau (860 cm^{-1}), l'évolution dissymétrique de la courbe $K(\nu)$ avec T est nettement plus importante [Fig. IV - 19.] .

b) Pour les modes spécifiques aux molécules d'eau, en ponts H, nous avons constaté [Fig. IV - 16.], que ceux de fréquences ν_0 les plus élevées, correspondaient aux amortissements Γ les plus importants. Le coefficient $\frac{d\Gamma}{dT}$ croît d'autant plus que Γ est grand (Tableaux IV - 2 et IV - 3) .

Cette décroissance plus rapide de l'amortissement, pour les modes de Γ grand, peut s'interpréter par la variation des probabilités statistiques des états du cristal.

On peut faire un rapprochement qualitatif avec, par exemple, les formules de COWLEY (88) pour la fonction $\Gamma(\nu, T)$ des cristaux ioniques simples, faisant intervenir le même type de processus anharmonique que celui invoqué au paragraphe précédent.

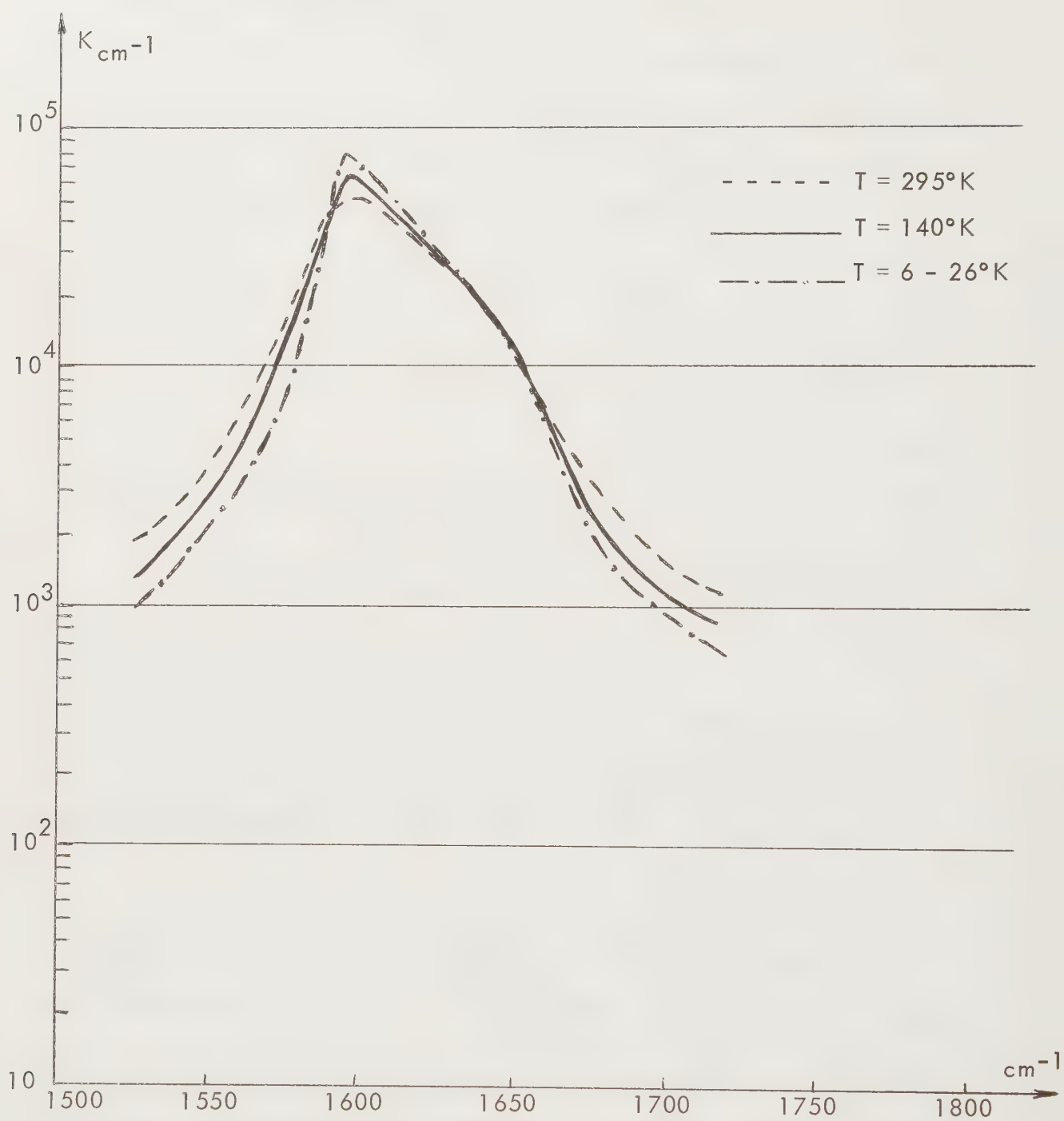


Fig. IV - 18. Variation du coefficient d'absorption K pour le mode de valence antisym. COO

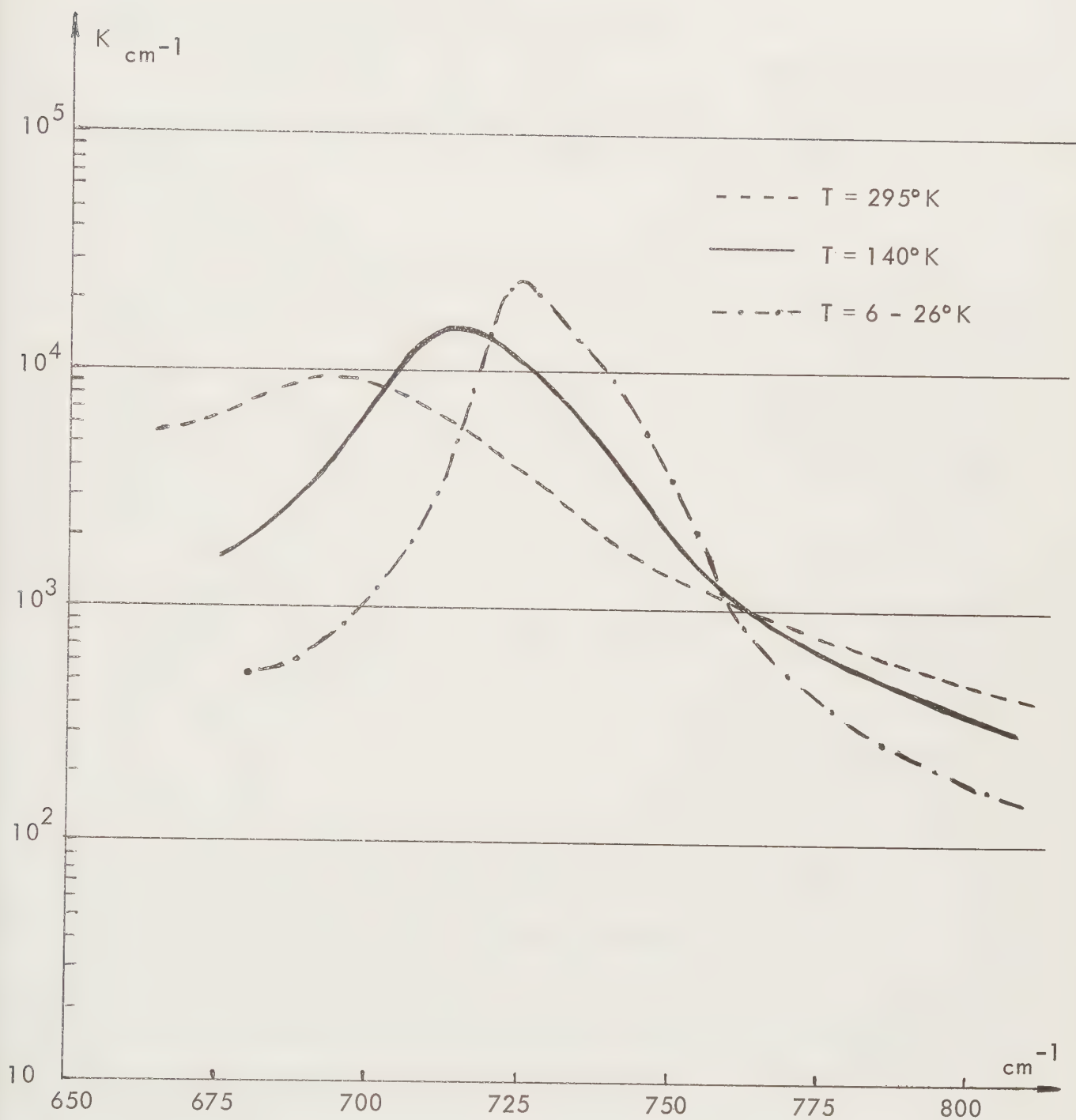


Fig. IV - 19. Variation du coefficient d'absorption K
pour le mode de rotation plane H_2O_{II}

Ces formules se réduisent (160), au voisinage de la fréquence de résonance ν_0 à :

$$\left[\Gamma(\nu, T) \right]_{\nu=\nu_0} = \frac{cte}{\nu_0} \sum_{ij} \frac{w_{0ij}}{\nu_i \nu_j} \left[(1 + \langle n_i \rangle + \langle n_j \rangle) \delta^s + (\langle n_i \rangle - \langle n_j \rangle) \delta^d \right] \quad (4,10)$$

w_{0ij} provient des termes d'ordre 3 du développement de l'énergie potentielle en fonction des coordonnées normales $Q_i \dots$; δ^s et δ^d sont des fonctions de Dirac qui sont nulles, sauf pour les paires de modes pour lesquels ν_0 est voisine de $\nu_i + \nu_j$ et $\nu_i - \nu_j$, ceci avec respectivement $\vec{k}_i = \vec{k}_j$ et $\vec{k}_i = -\vec{k}_j$.

Quand $T \rightarrow 0$, $\langle n_i \rangle$ et $\langle n_j \rangle$ deviennent très faibles, quelque soit la valeur de ν_0 , de σ ou de $\Gamma = \sigma \cdot \nu_0$ à température élevée. On devrait ainsi constater un resserrement des courbes $\Gamma(T)$ ou $\sigma(T)$. Celui-ci s'effectue en effet dès 50°K pour ce cristal, surtout dans le cas des modes H_2O .

2 - 2 - Courbe de variation de Γ avec la température.

A cause de la grande complexité du modèle correspondant à notre cristal, il apparaît très aléatoire de rapprocher la courbe de variation $\Gamma(T)$ obtenue expérimentalement de celles données par les théories existantes, élaborées pour des cristaux ioniques simples.

Cependant nous résumerons rapidement les données théoriques relatives à ces derniers, dans les différents domaines de température :

Dans le domaine des hautes températures :

BORN et HUANG (64) prévoient une variation de $\left[\frac{\Gamma}{v_0}\right]_{v=v_0}$ en T^3 . Cette variation n'est pas confirmée par la plupart des travaux expérimentaux, en particulier (86) (154) (155) (157) (176).

MITSKEVICH (87), IPATOVA et MARADUDIN (176), par un calcul quantique, expriment, dans le cas des halogénures alcalins, la contribution des termes du 3^e ordre et du 4^e ordre du potentiel à l'amortissement Γ . Pour $kT > h\nu$, les termes du 3^e ordre entraînent une variation proportionnelle à T , ceux du 4^e ordre une variation proportionnelle à T^2 .

BLACKMAN (178), par un calcul classique, avait montré antérieurement que les termes d'ordre 3 entraînaient cette variation de $\Gamma(T)$ proportionnellement à T .

MARADUDIN et WALLIS (89) donnent une expression qui, pour $v = v_0$, s'apparente à celle déduite des formules de COWLEY précédemment citées, si l'on considère Δ et Γ petits devant v_0 :

$$\left[\Gamma(v, T)\right]_{v=v_0} = \frac{cte}{v_0} \sum_{v_i} B_{0i} \left[\left(\exp \frac{h\nu_i}{kT} - 1 \right)^{-1} + \frac{1}{2} \right] \quad (4,11)$$

JASPERSE et Coll. (156) simplifient cette formule en prenant une valeur moyenne de la sommation :

$$\left[\frac{\Gamma(v, T)}{v_0}\right]_{v=v_0} = \frac{cte}{v_0^4} \left[\left(\exp \frac{h\nu_0}{kT} - 1 \right)^{-1} + \frac{1}{2} \right] \quad (4,12)$$

Les deux expressions conduisent, pour le domaine des hautes températures ($kT > h\nu_0$), à une variation du type :

$$\Gamma(\nu, T)_{\nu=\nu_0} \approx \frac{cte}{\nu_0^4} \cdot T \quad (4,13)$$

A basse température, c'est à dire pour $h\nu \gg kT$, la formule (4,12) devient :

$$(4,14) \quad \left[\frac{\Gamma(\nu, T)}{\nu_0} \right]_{\nu=\nu_0} \longrightarrow \frac{cte}{\nu_0^4} \left[\exp\left(- \frac{h\nu_0}{kT} \right) + \frac{1}{2} \right]$$

le facteur $\frac{1}{2}$ devient prépondérant, $\Gamma(\nu, T)$ tend vers une constante $(\Gamma)_{T=0^\circ K}$

Si nous considérons nos résultats expérimentaux, la variation linéaire, dans le domaine de température $70^\circ K - 295^\circ K$, pourrait éventuellement se justifier par l'influence prépondérante de contributions anharmoniques dues aux termes du 3^e ordre du potentiel cristallin.

Mais nos valeurs de $\frac{h\nu_0}{kT}$ correspondraient plutôt à un domaine de variation exponentielle de $\Gamma(\nu, T)$.

De plus, il faut préciser que l'amortissement introduit dans la formule Ketteler-Helmholtz est un amortissement moyen sur l'ensemble de la bande de réflexion considérée, et non l'amortissement à la fréquence de résonance ν_0 , donné par les formules théoriques citées précédemment.

Le rapprochement avec les théories existantes s'avère donc très délicat dans ce domaine.

Par contre à très basse température, l'expérience corrobore une forme de variation de type (4,14), $\Gamma(\nu, T)$ tendant vers une

valeur constante, non nulle, pour tous les modes observés.

Ceci montre l'insuffisance, aux très basses températures, de la théorie classique, pour laquelle Γ devrait s'annuler à $T = 0^\circ\text{K}$.

Les valeurs de $(\Gamma)_{T=0^\circ\text{K}}$ sont rassemblées dans les tableaux IV - 1, IV - 2, IV - 3.

De la formule (4,14) il résulte :

— d'une part, que, si le facteur $\frac{1}{2}$ n'existait pas, le coefficient Γ devrait tendre vers zéro.

Ceci se vérifie sur les courbes expérimentales relatives aux modes (H_2O), du moins sur celles déterminées avec le plus de précision, en prolongeant la variation rectiligne constatée, aussi bien pour les modes de fréquence voisine de 3000 cm^{-1} que de 700 cm^{-1} .

— d'autre part, le fait que les modes de fréquence élevée ont un amortissement, qui tend vers une valeur constante à partir d'une température supérieure à celle des modes de basse fréquence.

Ceci est aussi vérifié expérimentalement :

a) pour les modes perturbés par les ponts H à 3000 cm^{-1} , la variation de Γ s'atténue très fortement dès 80°K .

b) pour les modes de librations situés autour de 700 cm^{-1} , cette atténuation s'effectue vers 50°K .

3 - VARIATION DES CONTRIBUTIONS $\Delta \xi_j$ AVEC T .

Les contributions $\Delta \xi_j$ doivent dépendre de la température, car, du fait de la dilatation du cristal, les distances entre ions ont changé, et les interactions anharmoniques, c'est à dire en particulier les contributions des moments dipolaires non linéaires, augmentent avec la température (88) (179). Donc $\Delta \xi_j$ doit augmenter avec T et par là même

$$\xi_s = \xi_\infty + \sum_j \Delta \xi_j$$

En l'absence de mesures à basse température entre 20 et 300 cm^{-1} , la détermination la plus exacte de ξ_s est obtenue pour la direction de polarisation y :

à la limite de la précision expérimentale, nos résultats (Fig. IV-20.) semblent indiquer que ξ_s varie dans le même sens que T, pour cette direction, avec :

$$\frac{1}{\xi_s^y} \frac{\Delta \xi_s^y}{\Delta T} \simeq 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ par } d^\circ\text{K}$$

Pour les directions x et z, l'influence des modes basse fréquence (20-300 cm^{-1}), que nous avons mis en évidence à 295°K, doit être importante. On peut cependant dire que :

— pour la direction z , ξ (à $\nu=300 \text{ cm}^{-1}$) varie dans le même sens que T avec :

$$\frac{1}{\xi_s^z} \frac{\Delta \xi_s^z}{\Delta T} \simeq 1 \cdot 10^{-4} \text{ par } d^\circ\text{K}$$

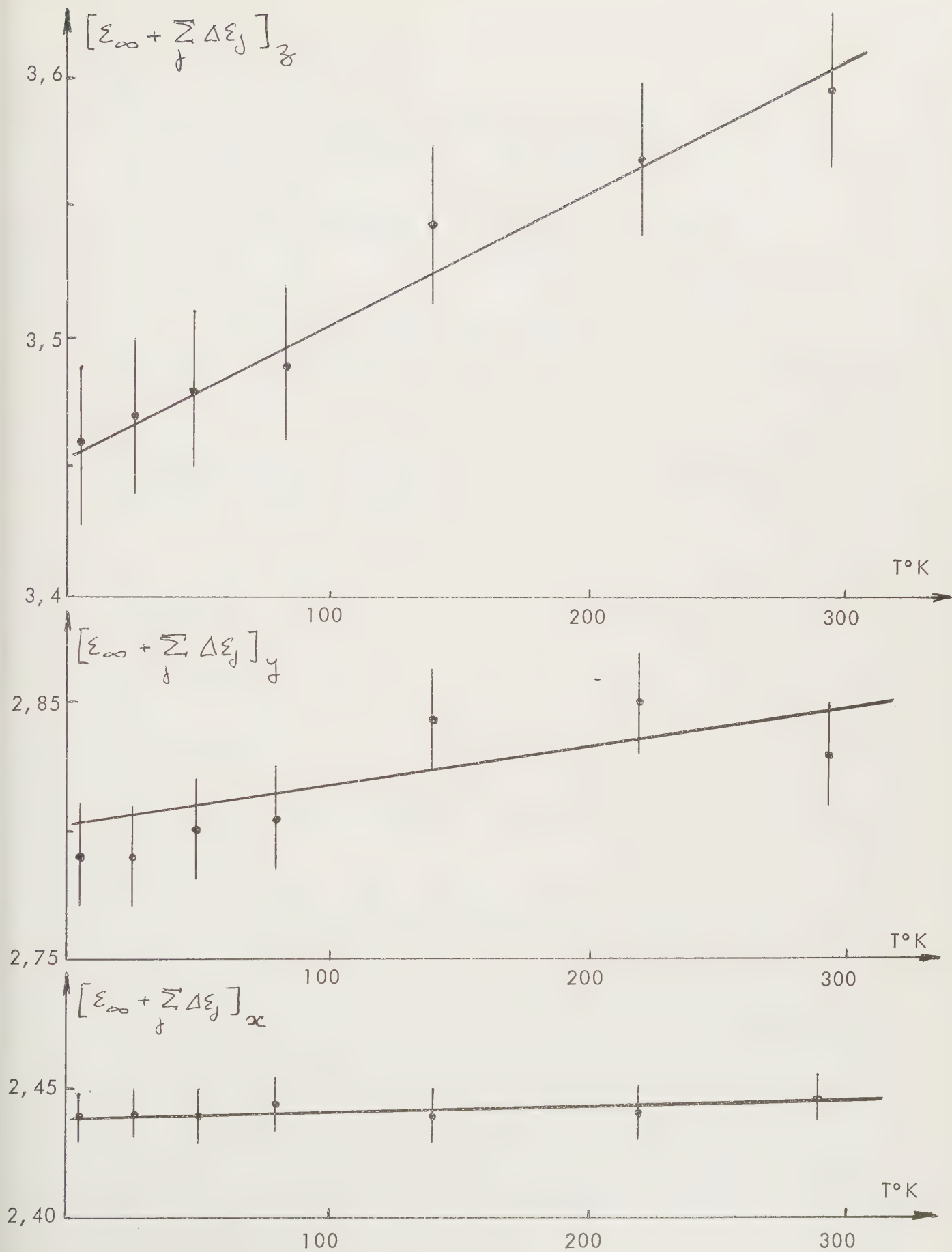


Fig. IV - 20. Variation de $[\varepsilon_\infty + \sum_j \Delta\varepsilon_j]$ avec la température

-- pour la direction x (compte non tenu de l'oscillateur à 390 cm^{-1} mal déterminé), $\epsilon_{\nu=300 \text{ cm}^{-1}}$ reste constant .

Les valeurs de ϵ_s sont celles obtenues à partir de nos mesures à 295°K de 20 à 4000 cm^{-1} .

Les variations faibles trouvées prouvent que les contributions des moments dipolaires d'ordre 2 ou 3 sont peu importantes dans notre cristal.

Pour les halogénures alcalins, JONES et Coll. (157) donnent une variation $\frac{1}{\epsilon_s} \cdot \frac{\Delta \epsilon_s}{\Delta T}$ de l'ordre de 3.10^{-4} par $d^\circ\text{K}$.

C O N C L U S I O N

Les performances du spectromètre construit se sont révélées conformes aux critères que nous nous étions imposés au départ. La conception par blocs a rendu très simple l'adaptation d'un polycryostat permettant des mesures précises en reflexion et transmission pour un domaine de température très étendu de 4°K à 300°K.

Les résultats des mesures effectuées sur cet appareil m'ont amené à rejeter la structure du monocristal de $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, déterminée par diffraction des Rayons X en 1958 .

Le positionnement des ions acétates et la longueur des ponts d'hydrogène, que j'ai alors proposés, se sont trouvés confirmés par une redétermination de structure, effectuée aux Rayons X en 1969 sur notre demande.

L'analyse vibrationnelle, par la théorie des groupes, des résultats inédits, obtenus en I.R. et en RAMAN polarisé, m'a permis de confirmer cette nouvelle structure et de proposer une attribution complète des modes normaux.

Certains modes, qui n'avaient pu être détectés à 295°K, l'ont été à très basse température (6°K) , et, ont confirmé l'existence de deux types de molécules d'eau.

A côté de critères, qui semblent spécifiques aux deux types de ponts H, cette étude démontre en particulier l'existence, dans le cristal et dans la solution saturée, de liaisons Métal-Oxygène, à caractère partiellement covalent, impliquant la formation d'un ion complexe autour de deux ions Lithium $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{--}$. Une attribution précise des modes de ce complexe est proposée.

L'étude de l'évolution du spectre de reflexion, en fonction de la température, m'a permis de déterminer des différences qualitatives et quantitatives de comportement des modes, quant au glissement de fréquence et à la variation de l'amortissement.

J'ai ainsi mis en évidence une variation linéaire des fréquences propres, dans le domaine de température 70 - 295°K, dans le même sens que celui dû à la dilatation thermique du cristal, avec des coefficients $\left| \frac{1}{\nu_0} \frac{d\nu}{dT} \right|$, faibles ($10^{-6}/^\circ\text{K}$) pour les modes plus spécifiques au groupement $-\text{COO}$, beaucoup plus importants ($10^{-4}/^\circ\text{K}$) pour les modes de librations H_2O et de liaison Métal-Oxygène.

La variation est encore linéaire, dans le même domaine de T pour les paramètres d'amortissement.

Pour des températures inférieures à 70°K, la variation de ces deux paramètres d'oscillateurs cesse d'être linéaire. Elle s'atténue progressivement, pour s'annuler, dans le cas de ce cristal, dès 26°K.

Les variations souvent importantes de l'amortissement des modes, surtout de ceux situés à des fréquences inférieures à 900 cm^{-1}

sont la marque d'une très nette anharmonicité, due à des interactions multiples, impossibles à séparer, du fait de la complexité du cristal.

Il apparait cependant intéressant de poursuivre cette étude par l'extension de nos mesures à basse température à la zone de 20 à 300 cm^{-1} , zone remarquable du point de vue des modes de l'ion complexe, des ponts d'hydrogène, et des vibrations de réseau.

Les résultats des mesures des constantes élastiques et thermo-élastiques, auxquels s'ajoutera la détermination de la variation du coefficient de dilatation cubique avec la température, seront analysés en fonction de la structure maintenant bien établie de ce cristal.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 C. DELOUPY, A.M. VERGNOUX, F. ROUQUAIROL, *Revue d'Opt.* 37 (1958) 113
 - 2 M. CZERNY, A.F. TURNER, *Zeitschr. Phys.* 61 (1930) 792
 - 3 M. CZERNY, W. PLETTING, *Zeitschr. Phys.* 63 (1930) 590
 - 4 N.A. FINKELSTEIN, *J. Opt. Soc. Amer.* 41 (1951) 179
 - 5 P. JACQUINOT, *Revue d'Opt.* 33 (1954) 653
 - 6 Cl. VEDEL, Ch. BOUET, *Revue d'Opt.* 7 (1963) 361
 - 7 R. DUVERNEY, Thèse Montpellier (1963)
 - 8 C. BENOIT, Thèse Montpellier (1965)
 - 9 J.M. MUNIER, J. CLAUDEL, E. DECAMPS, A. HADNI, *Revue d'Opt.* 41 (1962)
- 245
- 10 A. HADNI, *J. Phys. Rad.* 23 (1962) 152
 - 11 P. JACQUINOT, *Rev. Opt.* 33 (1954) 653
 - 12 A. CERF, Diplôme d'Etudes Supérieures, Montpellier 1966
 - 13 V. AMIRTHALINGAM, V.M. PADMANABHAN, *Acta Cryst.* 11 (1958) 896
 - 14 J.R. CLARK, *Acta Cryst.* 17 (1964) 459
 - 15 A. DADIEU, K.W.F. KOHLRAUSCH, *Litz, Akad. Wiss. Wien* 138 (1929) 635
 - 16 J.C. GOSH, B.C. KAR, *J. Phys. Chem.* 35 (1931) 1775
 - 17 J.T. EDSALL, *J. Chem. Phys.* 4 (1936) 1
 - 18 M. DAVIES, G.B.B.M. SUTHERLAND, *J. Chem. Phys.* 6 (1938) 755
 - 19 J. LECOMTE, R. FREYMANN, *Comptes Rendus* 208 (1939) 199
 - 20 F. DOUVILLE, C. DUVAL, J. LECOMTE, *Comptes Rendus* 212 (1941) 953
 - 21 C. DUVAL, J. LECOMTE, F. DOUVILLE, *Ann. de Phys.* 17 (1942) 5
 - 22 A.J. WELLS, E.B. Wilson, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 314

- 23 R. THEIMER, O. THEIMER, *Monatsh. Chem.* 81 (1950) 314
- 24 V.M. PADMANABHAN, *Spectroscopic and X-Ray studies on crystals*,
Thesis, Bombay University, 1954
- 25 V. ANANTHANARAYANAN, *Proc. Ind. Acad. Sci.* 56 A (1962) 188
- 26 N. KRISHNAMURTHY, *Proc. Ind. Acad. Sci.* 61 A (1964) 113
- 27 L.H. JONES, E.J. Mc LAREN, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1796
- 28 K.I. WILMSHURST, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 2463
- 29 K. ITO, H.J. BERNSTEIN, *Can. J. Chem.* 34 (1956) 170
- 30 K. NAKAMURA, *J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem.)* 79 (1958) 1411
- 31 A.I. GRIGOR'EV, *Russian J. Inorg. Chem.* 8 (1963) 409
- 32 J.D. DONALDSON, J.F. KNIFTON, S.D. ROSS, *Spectroch. Acta* 21 (1965) 275
- 33 COSTA, PANLUZZI, *Gazetta Chim. Ital.* 87 (1957) 885
- 34 P. GROTH, *Chemische Kristallographie*, 4 (1906) 64
- 35 A.I. GRIGOR'EV, *Zhur. Neorg. Khim.* 10 (1965) 2499
- 36 KOMISSAROVA, *Russ. J. of. Inorg. Chem.* 11 (1966) 1089
- 37 E.E. BERRY, C.B. BADDIEL, *Spectrochim. Acta*, 23 A (1967) 1781
- 38 J.R. FERRARO, A. WALKER, *J. Chem. Phys.* 45 (1965) 1278
- 39 H.J. PRASK, H. BOUTIN, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 3284
- 40 R. VIERNE, *Thèse*, Montpellier 1968
- 41 J. FUJITA, K. NARAMOTO, M. KOBAYASMI, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956)
- 3963
- 42 J. VAN DER ELSKEN, D.W. ROBINSON, *Spectrochim. Acta*, 17 (1961) 1249
- 43 I. NAKAGAWA, T. SHIMANOCHI, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 429
- 44 E. TELLER, *J. Chem. Soc.* (1936) 978
- 45 O. REDLICH, *Z. Phys. Chem. B* 28 (1935) 371

- 46 J.P. MATHIEU, J. de Phys. et le Radium, 16 (1955) 219
- 47 A.M. VERGNOUX, J. GIORDANO, J.L. RIBET, J. Crystal Growth 1 (1967)

110

- 48 A. MONTANER, J. Mol. Structure, à paraitre
- 49 R. BENOIT, Thèse Montpellier (1969)
- 50 H. HERMITTANT, Diplôme d'Etudes Supérieures, Montpellier 1967
- 51 E.E. BELL, Handbuch der Physik, Volume XXV/2a, Springer Verlag
(1967) 1

- 52 M. FROHLICH, Theory of dielectrics, Oxford (1958)
- 53 J. VINCENT-GEISSE, J. LECOMTE, Jl. Phys. Rad. 21 (1960) 794
- 54 R.d.L. KRONIG, J. Opt. Soc. Amer. 12 (1926) 547
- 55 H.A. KRAMERS, Atti Congr. Fis. Como 2 (1927) 545
- 56 T.S. ROBINSON, Proc. Phys. Soc. London B65 (1952) 910
- 57 F.C. JAMODA, Phys. Rev. 107 (1957) 1261
- 58 F. ABELES, J.P. MATHIEU, Ann. de Phys. 3 (1958) 5
- 59 W.G. SPITZER et D.A. KLEINMAN, Phys. Rev. 121 (1961) 1324
- 60 J.R. JASPERSE, A. KAHAN, J.N. PLENDL, S.S. MITRA, Phys. Rev.

146 (1966) 140

- 61 A. MONTANER, M. GALTIER, C. DELOUPY, Comptes Rendus 286 (1968)

1268

- 62 J. VINCENT-GEISSE, J. LECOMTE, J. Appl. Opt. 1 (1962) 575
- 63 J. VINCENT-GEISSE, J. LECOMTE, Zeit. Phys. 173 (1963) 149
- 64 M. BORN et K. HUANG, Crystal lattices Oxford 1954
- 65 P. DRUDE, The theory of electrons Leipzig (1906)
- 66 H. HELMHOLTZ, Wied. Ann. 48 (1893) 389
- 67 KETTELER, Wied. Ann. 30 (1887) 299

- 68 H.A. LORENTZ, The theory of electrons, Leipzig (1906)
- 69 J.P. MATHIEU, Supplémento al Vol II, série X del Nuovo Cimento
(1955) 799
- 70 F.F. HERZFELD, K.L. WOLF, Ann. des Phys. 78 (1925) 35
- 71 K.S. KRISHNAN, S.K. ROY, Phil. Mag. 10 (1956) 926
- 72 C. DELOUPY, Thèse, Montpellier (1961)
- 73 S.G. ELKOMOSS, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 55
- 74 M. BRODSKY, E. BURSTEIN, Bull. Ann. Phys. Soc. 7 (II) (1962)
214
- 75 B. SZIGETI, Trans. Far. Soc. 46 (1949) 155
- 76 N.F. MOTT, R.W. GURNEY "Electronic Processes in ionic crystals"
Oxford University Press, N.Y. (1948) p. 17
- 77 A.S. BARKER, Phys. Rev. 135 A (1964) 742
- 78 A.S. BARKER, J.J. HOPFIELD, Phys. Rev. 135 A (1964) 1732
- 79 A.S. BARKER Jr. R. LOUDON, Phys. Rev. 158 (1967) 433
- 80 H.G. LIPSON, A. KAHAN, Phys. Rev. 158 (1967) 756
- 81 R.H. LYDDANE, R.G. SACHS, TELLER, Phys. Rev. 59 (1941) 673
- 82 W. COCHRAN, Zeit. fus Krist. 112 (1959) 465
- 83 W. COCHRAN, R.A. COWLEY, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 447
- 84 T. KURISSOWA, J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 1298
- 85 H. BILZ, L. GENZEL, H. HAPP, Zeit. fus Phys. 160 (1960) 535
- 86 H. BILZ, L. GENZEL, Zeit. fus Phys. 169 (1962) 53
- 87 V.V. MITSKEVICH, Sov. Phys. Solid State 3 (1962) 2211
- 88 R.A. COWLEY, Advances in Phys. 12 (1963) 421
- 89 R.F. WALLIS, A.A. MARADUDIN, Phys. Rev. 125 (1962) 1277

- 90 J. VINCENT-GEISSE, J. Phys. Rad. 24 (1963) 259
- 91 K.S. SESHADRI, R.N. JONES, Spectr. Acta 19 (1963) 1013
- 92 T.H. HAVELOCK, Proc. Roy. Soc. London A 80 (1908) 28
- 93 C. HASS, J.A.A. KETELAAR, Phys. Rev. 103 (1956) 564
- 94 J.A.A. KETELAAR, C. HASS, J. FAHRENFORT, Physica XX (1954) 1255
- 95 A. DAVID, DOWS, J.J. HOLLENBERG, Techn. Report N° 3, March (1960)
25, University of Southern California, Los Angeles
- 96 C. HAAS, J.P. MATHIEU, J. Phys. Rad. 15 (1954) 492
- 97 W.C. SPITZER, D.KLEINMAN, D. WALSH, Phys. Rev. 113 (1959) 127
- 98 I.S. MOSS, " Optical properties of semi-conductors" (London)
1959
- 99 M. CADENE, Comptes Rendus, 268 B (1969) 1079
- 100 M. CADENE, M. ABENOZA, L. MARTIN, Comptes Rendus, 267 B (1968)
1161
- 101 J. P. MATHIEU, J. Phys. 8 (1937) 170
- 102 P. BARCHEWITZ, Spectroscopie Infrarouge, Tome I, Gauthier Villars
Paris (1961)
- 103 D. SCHONLAND, Molecular Symmetry, Van Nostrand Company London
(1965)
- 104 G.F. KOSTER, Solid State Physics, Tome 5 (1957) 173
- 105 S. BHAGAVANTAM, T. VENKATARAYUDU, Theory of groups and its.
application to physical problem, Andhra University WALT AIR 1951
- 106 D.F. HORNIG, J. Chem. Phys. 16 (1948) 1063
- 107 S.S. MITRA, Zeitschr. fur Krist. 116 (1961) 149
- 108 M. HASS, G.B.B.M. SUTHERLAND, Proc. Roy. Soc. (London) A 236 (1956)

- 109 R.S. HALFORD, J. Chem. Phys. 14 (1946) 8
- 110 H. WINSTON, R.S. HALFORD, J. Chem. Phys. 17 (1949) 607
- 111 M. CADENE, J. Mol. Structure 2 (1968) 193
- 112 J.N. NIEKERK, F.R.L. SCHOENING, J.H. TALBOT, Acta Cryst. 6 (1953)

720

- 113 J.N. NIEKERK, F.R.L. SCHOENING, Acta Cryst. 6 (1953) 227
- 114 J.N. NIEKERK, F.R.L. SCHOENING, Acta Cryst. 6 (1953) 501
- 115 G.B.B.M. SUTHERLAND, Trans. Far. Soc. 38 (1940) 889
- 116 K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES, R.E. RUNDLE, J. Amer. Chem. Soc. 77
(1955) 6480
- 117 SCHUBERT, Zeitschr. Chem. 7 (1967) 320
- 118 E.R. LIPPINCOTT, J.N. FINCH, P. SCHROEDER, Hydrogen Bonding, Pergamon Press (1959) 361 - 374

- 119 International Tables for X-Ray Crystallography (1962) Vol. III
Birmingham. The Kynoch Press

- 120 J.L. GALIGNE, MOUVET, Acta Cryst. à paraitre
- 121 FARGES, non publier, Communication particulière
- 122 L. PAULING, The Nature of Chemical Bond, Cornell Univ. Press.
Ithaca N.Y. (1960)

- 123 S. SUZUKI, T. SHIMANOCHI, M. TSUBOI, Spectroch. Acta 19 (1963)

1195

- 124 R.C. LEECH, D.B. POWELL; N. SHEPPARD, Spectroch. Acta, 21 (1965)

559

- 125 " " " " " " 22 (1966) 1

- 126 " " " " " " 22 (1966)

1931

127 S. BHAGAVANTAM, Proc. Ind. Acad. Sci, A 13 (1941) 543

128 R.S. KRISHNAN, P. NEELAKANTAN, Indian J. Pure Appl. Phys. 3 (1965)

4

129 A. KASTLER, Comptes Rendus, 227 (1948) 102 ; Proc. Ind. Acad. Sc.

A 28 (1948) 349

130 I. GAMO, Bull. Chem. Soc. Japan 35 (1962) 1055

131 G.E. WALRAFEN, J. Chem. Phys. 44 (1966) 1546

132 Y. KURODA, M. KUBO, Spectroch. Acta 23 A (1967) 2779

133 K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and coordination Compounds, John Wiley (1963)

134 K. NAKAMOTO, A.E. MARTELL, J. Chem. Phys. 32 (1960) 588

135 J.L. WALTER, R.J. HOOPER, Spectroch. Acta 25 A (1969) 647

136 L.A. BLATZ, P. WALDSTEIN, J. Phys. Chem. 72 (1968) 2614

137 C. REID, J. Chem. Phys. 30 (1959) 182

138 E.F. GROSS, Hydrogen Bonding, Pergamon Press (1959) p. 203

139 M. MAIER, O. SCHIFFERDECKER, Spectroch. Acta 18 (1962) 709

140 L.A. GRIBOV, Intensity theory for IR spectra of polyatomic Molecules, Consultants Bureau, N.Y.(1964)

141 J.D. DONALDSON, J.F. KNIFTON, J.O'DONOGHUE, S.D. ROSS, Spectroch.

Acta 22 (1966) 1173

142 W. YELLIN, W.A. CILLEY, Spectroch. Acta 25 A (1969) 879

143 D.W. JAMES, M.J. NOLAN, Prog. Inorg. Chem. 9 (1968) 195

144 M. KATO, H.B. JONASSEN, J.C. FANNING, Chem. Rev. 64 (1964) 99

145 F.A. COTTON, Rev. Appl. Chem. 17 (1967) 24

146 C. OLDHAM, Prog. Inorg. Chem. 10 (1968) 223

- 147 M.CADENE, Diplôme d'études Supérieures, Montpellier 1958
- 148 R.S. KRISHNAN, Progress in Crystal Physics (Interscience Publishers Inc. , N.Y.) 1958, Vol I p. 153
- 149 A. SMAKULA, Einkristalle (Springer Verlag, Berlin) 1961 Appendice
- 150 G. LEIBFRIED, W. LUDWIG, Solid State Phys. (1961) N.Y. Academic Press, Vol. 12
- 151 G. LEIBFRIED, Lattice Dynamics, Wallis, Pergamon Press (1965) 237
- 152 H. HAHN, Inelastic Scattering of slow Neutrons from Solids and Liquids, Vienna, I.A.E.A., Vol.I
- 153 B. PIRIOU, Comptes Rendus 259 (1964) 1052
- 154 B. PIRIOU, Comptes Rendus 260 (1965) 841
- 155 G. HEILMANN, Zeitsch. Phys. 152 (1958) 368
- 156 J.R. JASPERSE, A. KAHAN, J.N. PLENDL, S.S. MITRA, Phys. Rev. 146 (1966) 526
- 157 G.O. JONES, D.H. MARTIN, P.A. MANER, C.H. PERRY, Proc. Roy. Soc. 261 (1961) 10
- 158 A. SCHAUER, Can. J. Phys. 43 (1965) 523
- 159 M. ASHKIN, J.H. PARKER, D.W. FELDMAN, Solid State Commun. 6 (1968) 343
- 160 D.H. MARTIN, Adv. Phys. 14 (1965) 39
- 161 J. LAVAL, J. Phys. et le Radium 18 (1957) 247
- 162 A.M. BON, Séminaire, Montpellier 1968
- 163 J.G. COLLINS, G.K. WHITE, Progr. Low Temp. Phys. IV (1964) 450
- 164 T.H.K. BARRON, A.J. LEADBETTER, J.A. MORRISON, Proc. Roy. Soc. (London) A 279 (1964) 62
- 165 B.W. JAMES, B. YATES, Phil. Mag. 12 (1965) 253

- 166 A. SCHAUER, Can. J. Phys. 42 (1964) 1857
- 167 R. GROTH, Ann. Phys. 6 (1960) 328
- 168 I. ICHISHIMA, J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.) 71 (1950)
607
- 169 N. OCKMAN, G.B.B.M. SUTHERLAND, Proc. Roy. Soc. (London) A 247
(1958) 434
- 170 E. DROUARD, Comptes Rendus 252 (1961) 1437
- 171 M. HAURIE, A. NOVAK, Spectroch. Acta 21 (1965) 1217
- 172 J. NEUBERGER, R. D. HATCHER, J. Chem. Phys. 34 (1961) 5
- 173 A.S. DAVIDOV, Theory of Molecular Excitons, Mc Graw-Hill Book
Company, N.Y. (1962)
- 174 B. SZIGETI, Proc. Roy. Soc. (London) 252 (1959) 217
- 175 B. SZIGETI, Proc. Roy. Soc. (London) 258 (1960) 377
- 176 I.P. IPATOVA, A.A. MARADUDIN, R.F. WALLIS, Phys. Rev. 155 (1967)
882
- 177 M. HASS, Phys. Rev. 117 (1960) 1497
- 178 M. BLACKMAN, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 236 (1937) 103
- 179 R.A. COWLEY, Lattice Dynamics, Pergamon Press (1963) p. 295

A P P E N D I C E

PROGRAMME (FORTRAN IV) DE CALCUL DES CONSTANTES OPTIQUES PAR LES FORMULES DE TYPE KETTELER - HELMHOLTZ AVEC TRACÉ DE LA COURBE $R(\nu)$

Les données à introduire sont :

ε_{∞} (XOZ), le nombre d'oscillateurs (LIMI, jusqu'à 100), le nombre de domaines de calcul (N1) , la température (TOK), trois paramètres

par oscillateur : — fréquence $U(I) = \nu_j$, en cm^{-1}

— force $A(I) = \Delta\varepsilon_j \cdot \nu_j^2 \cdot 10^{-5}$

— amortissement $F(I) = \sigma_j \cdot \nu_j$ en cm^{-1}

Le programme permet le calcul de σ_j , $\Delta\varepsilon_j$, $\varepsilon'(\nu)$, $\varepsilon''(\nu)$, $\nu \cdot \varepsilon''(\nu)$, $R(\nu)$, ε_s , $n(\nu)$, $k(\nu)$, le déphasage $\theta(\nu)$, ainsi que le tracé simultané, à une échelle prédéterminée, de la courbe $R(\nu)$ pour chaque domaine de calcul.

La comparaison avec la courbe expérimentale, pour l'ajustement des paramètres, est ainsi beaucoup plus rapide.


```

    DIMENSION U(100),A(100),F(100),FK(1000),ILIGN(101),R(200),DEPS(100
1),ABSO(100),TETA(100),ST(20),GAM(20)
200 WRITE(3,11)
11 FORMAT(1X,'CALCUL OSCILLATEURS AMORTIS, A B C '/')
    READ(1,1)XOZ,LIMI,N1,TOK
    READ(1,6)KK
    6 FORMAT(I3)
    READ(1,12)JB,IA
12 FORMAT(2A1)
    WRITE(3,65)XOZ,LIMI,TOK
65 FORMAT(1X,4HXOZ=,F7.3,2X,5HLIMI=,I3,3X,4HTOK=,F6.2,/)
    WRITE(3,9)
    9 FORMAT(1X,' I      U(I)      A(I)      F(I)      ')
    READ(1,2)(U(I),A(I),F(I),I=1,LIMI)
    WRITE(3,8)(I,U(I),A(I),F(I),I=1,LIMI)
    8 FORMAT(I3,3F10.3)
    EPSO=XOZ
    DO 30 I=1,LIMI
        DEPS(I)=A(I)*100000./U(I)**2
        GAM(I)=F(I)/U(I)
        ST(I)=3.14159**2*A(I)*100000./SQRT(EPSO)
30 EPSO=EPSO+DEPS(I)
    WRITE(3,13)EPSO
13 FORMAT(/,1X,5HEPSO=,F7.3,/,2X,1HI,4X,5HST(I),7X,7HDEPS(I),6X,6HGA
IM(I))
    WRITE(3,15)(I,ST(I),DEPS(I),GAM(I),I=1,LIMI)
15 FORMAT(/,I3,E12.4,E12.3,2X,E12.3)
    J1=1
100 READ(1,2)VI,VF,DV
    LIMV=(VF-VI)/DV+1.
    V=VI
    WRITE(3,5)
    SE=0.
    DO 20 IV=1,LIMV
        P1=0.
        Q=0.
        DO 10 I=1,LIMI
            P1=P1+A(I)*(U(I)*U(I)-V*V)/((U(I)*U(I)-V*V)**2+F(I)*F(I)*V*V)*1000
200.
10 Q=Q+F(I)*A(I)*V/((U(I)*U(I)-V*V)**2+F(I)*F(I)*V*V)*100000.
        P=P1+XOZ
        FN=SQRT(ABS(P+SQRT(P*P+Q*Q)))/1.4142
        FK(IV)=SQRT(FN*FN-P)
        R(IV)=(FK(IV)*FK(IV)+(FN-1)**2)/(FK(IV)*FK(IV)+(FN+1)**2)
        QV=2.*Q*V
        AB SO(IV)=4.*3.14159*V*FK(IV)
        TETA(IV)=ATAN(2.*FK(IV)/(FN**2+FK(IV)**2-1.))
        WRITE(3,4)V,R(IV),FN,FK(IV),P,Q,QV,ABSO(IV),TETA(IV)
        SE=SE+AB SO(IV)*DV
20 V=V+DV
    WRITE(3,14)SE
14 FORMAT(/,1X,3HSE=,E12.4)
    DO 40 IV=1,LIMV
        R(IV)=R(IV)*200.

```

```

/69          FORTMAIN
DO 50 J=1, KK
ILIGN(J)=IB
IR=R(IV)
ILIGN(IR)=IA
WRITE(3,60) (ILIGN(J), J=1, KK)
FORMAT(3X,101A1)
J1=J1+1
IF(J1-N1)100,100,200
FORMAT(F10.0,2I3,F10.2)
FORMAT(3F10.0)
FORMAT(F8.1,5(F8.3,2X),2(F10.0,2X),E15.8)
FORMAT(///,6X,1HV,7X,1HR,8X,1HN,9X,1HK,8X,3HEPS,7X,4HEPS I,6X,7H2EP
SI*V,7X,4HAB SO,6X,4HTETA,/)
END

```

// EXEC

CALCUL OSCILLATEURS AMORTIS, A B C

XOZ= 2.250 LIM1= 11 TOK=295.00

I	U(I)	A(I)	F(I)
1	152.000	0.142	9.000
2	210.000	0.410	15.000
3	340.000	0.830	27.000
4	517.000	0.061	14.500
5	845.000	0.950	80.000
6	863.000	0.970	37.500
7	1045.000	0.160	23.000
8	1591.000	4.820	23.000
9	1620.000	0.093	16.000
10	3165.000	6.000	100.000
11	3330.000	2.100	135.000

Début de l'ensemble des
résultats pour la direction
z (T = 295 °K)

EPSO= 5.086

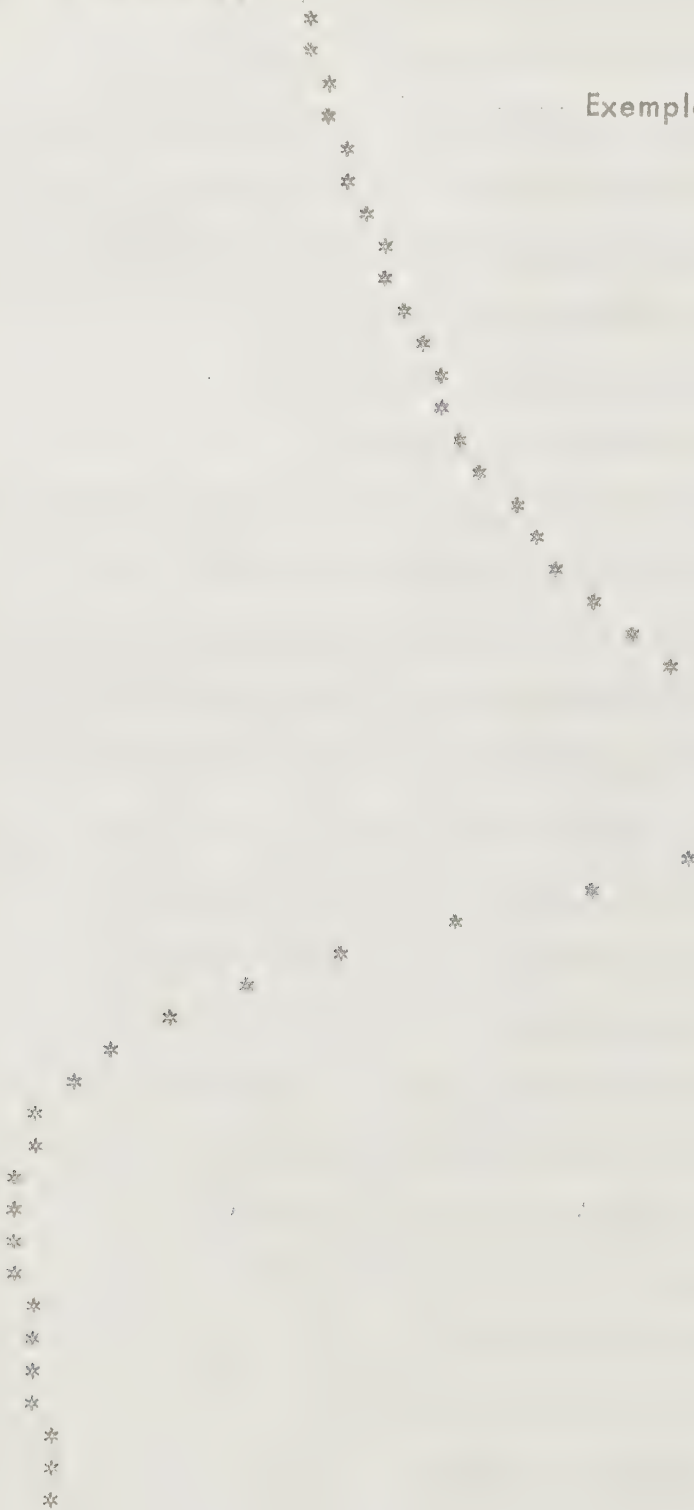
I	ST(I)	DEPS(I)	GAM(I)
1	0.9343E 05	0.615E 00	0.592E-01
2	0.2391E 06	0.930E 00	0.714E-01
3	0.4205E 06	0.718E 00	0.794E-01
4	0.2834E 05	0.228E-01	0.280E-01
5	0.4403E 06	0.133E 00	0.947E-01
6	0.4431E 06	0.130E 00	0.435E-01
7	0.7209E 05	0.147E-01	0.220E-01
8	0.2168E 07	0.190E 00	0.145E-01
9	0.4103E 05	0.354E-02	0.988E-02
10	0.2646E 07	0.599E-01	0.316E-01
11	0.9208E 06	0.189E-01	0.405E-01

V	R	N	K	EPS	EPSI	2EPSI*V
100.0	0.174	2.428	0.033	5.893	0.150	30.
105.0	0.178	2.455	0.037	6.028	0.175	37.
110.0	0.182	2.488	0.043	6.189	0.207	46.
115.0	0.188	2.528	0.051	6.386	0.251	58.
120.0	0.194	2.576	0.062	6.633	0.312	75.
125.0	0.203	2.638	0.078	6.952	0.405	101.
130.0	0.214	2.719	0.103	7.383	0.558	145.
135.0	0.230	2.832	0.149	8.000	0.841	227.
140.0	0.253	3.001	0.245	8.948	1.471	412.
145.0	0.281	3.216	0.394	10.272	2.282	652.

960.0	0.017	1.281	0.109	1.830	0.278	234
965.0	0.019	1.300	0.100	1.679	0.259	499
970.0	0.020	1.317	0.092	1.726	0.242	469
975.0	0.022	1.333	0.086	1.771	0.228	444
980.0	0.023	1.349	0.080	1.814	0.216	423

SE= 0.1032E 07

Exemple de tracé de courbe R(V)



V

R

N

K

EPS

EPSI

2EPSI*

860.0

0.209

1.907

1.090

2.450

4.159

7153

TABLE DES MATIERES

Pages

1	Introduction
3	CHAPITRE I - <u>CONSTRUCTION D'UN SPECTROMETRE INFRAROUGE</u> <u>(1 - 33 μ)</u>
5	A - <u>Disposition optique</u>
6	1 - Bloc monochromateur
13	2 - Bloc receptr
15	3 - Platine des mesures
16	B - <u>Mécanismes</u>
17	1 - Mécanismes du bloc spectromètre
19	2 - Défilement discontinu des longueurs d'onde et commande des mesures
21	C - <u>Performances de l'appareil</u>
22	1 - Pouvoir de résolution et luminosité
25 bis	2 - Pureté des spectres. Précision et repro- ductibilité des longueurs d'onde.
27	3 - Polarisation due au spectromètre
28	4 - Conclusion
	CHAPITRE II - <u>ETUDE SPECTROSCOPIQUE de L'ACETATE DE LITHIUM</u> <u>DIHYDRATE .</u>
	A - <u>Etudes préliminaires</u>
30	1 - Mise au point bibliographique
34	2 - Spectres infrarouges de transmission de poudres

Pages	
44	B - <u>Etude Spectrométrique I.R. en lumière polarisée</u>
45	1 - Obtention du monocristal
46	2 - Spectre de Réflection à 295°K
52	3 - Spectre de Réflection I.R. à basse température
56	4 - Spectres de transmission I.R. (Zone des harmoniques)
	C - <u>Etude quantitative des spectres de réflexion I.R.</u>
58	1 - Rappels théoriques
71	2 - Résultats relatifs à l'acétate de lithium dihydraté.
	D - <u>Etude RAMAN en lumière polarisée (Source Laser)</u>
73	1 - Montage
	2 - Précision des mesures
75	3 - Résultats expérimentaux
79	E - <u>Premières conclusions de l'étude spectroscopique</u>
	CHAPITRE III - <u>STRUCTURE ET MODES NORMAUX DU MONOCRISTAL</u>
81	A - <u>Rappels théoriques</u>
	1 - Caractères des représentations
83	2 - Règles de sélection
84	3 - Méthode d'HALFORD
86	B - <u>Hypothèses de structure</u>
87	1 - Essai de vérification de la structure établie en 1958
89	2 - Nouvelles hypothèses de structure
96	3 - Autres données de structure

Pages

102	C - <u>Modes normaux du monocristal. Analyse complète des résultats infrarouge et RAMAN</u>
103	1 - Modes fondamentaux internes
107	2 - Modes externes

CHAPITRE IV - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA DISPERSION
I.R. DU MONOCRISTAL D'ACETATE DE LITHIUM
DIHYDRATE .

123	A - <u>Résultats expérimentaux</u>
125	B - <u>Etude des paramètres de dispersion</u>
126	1 - Variation des fréquences propres
130	2 - Variation des contributions $\Delta \epsilon_j$ en fonction de la température
132	3 - Amortissement des oscillateurs
	C - <u>Essai d'interprétation théorique</u>
136	1 - Glissements des fréquences avec la température
142	2 - Variation du facteur d'amortissement avec T
150	3 - Variation des contributions $\Delta \epsilon_j$ avec T
152	CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

APPENDICE

Vu et permis d'imprimer

Montpellier, le

Le Doyen de la Faculté

des Sciences,

